

**Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden –  
vom transienten Isotopentausch über die mathematische Modellierung  
zum Mechanismus**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

eingereicht von

**Dipl.-Ing. Philip Kampe**  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fieß

Prof. Dr. M. Martin

Tag der Einreichung:

27.04.2007

Tag der mündlichen Prüfung:

11.06.2007

Darmstadt 2007

D 17



Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 15. November 2003 bis 26. April 2007 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### **Publikationen**

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis of the Acrolein Oxidation on Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts, *Appl. Catal., A* **2005**, 289, 74-83.

P. Kampe, J. Ott, A. Drochner, H. Vogel, Transienter Isotopenaustausch bei der Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1205.

L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A. H. Adams, J. Kunert, H. Fueß, H. Vogel, Structural Changes of Vanadium-Molybdenum-Tungsten Mixed Oxide Catalysts during the Selective Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 309-318.

S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, The influence of tungsten on structure and activity of Mo-V-W-mixed oxide catalysts for acrolein oxidation, *Appl. Catal., A* **2007**, doi:10.1016/j.apcata.2007.02.040.

P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel, Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid – structure, function and dynamics of the V/Mo/W mixed oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, doi:10.1039/b700098g.

### **Vorträge**

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis at Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts, ISOTOPCAT – Isotopes in Catalytic Studies, 7.-9. Juli 2004, Poitiers, France.

H. Vogel, H. Fueß, L. Giebeler, P. Kampe, M. Martin, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Antragskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 20.-21. September 2004, Berlin.

A. Drochner, P. Kampe, J. Ott, H. Vogel, Transient Isotopic Tracing during Selective Oxidation of Acrolein at Mo/V/W Mixed Oxides under Operando Conditions, Europacat VII, 28. August - 01. September 2005, Sofia, Bulgarien.

P. Kampe, J. Ott, A. Drochner, H. Vogel, Transienter Isotopenaustausch bei der Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden, GVC/DECHEMA Jahrestagungen 2005, 06.-08. September 2005, Wiesbaden.

P. Kampe, L. Giebeler, H. Fueß, M. Martin, H. Vogel, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Berichtskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 19.-20. September 2005, Berlin.

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, The Influence of W on Structure and Activity of Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts for Acrolein Oxidation, Second Concorde Conference, 26.-28. Januar 2006, Thessaloniki, Griechenland.

P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel, Function and Dynamics of Oxygen Species in Mo/V(/W) Mixed Oxides for Partial Oxidation of Aldehydes, 105. Bunsentagung, 25.-27. Mai 2006, Erlangen.

## **Poster**

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, Transiente kinetische In situ-Isotopenuntersuchungen an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17.-19. März 2004, Weimar.

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, Influence of Preparation on Morphology and Redox Character of Mo/V Mixed Oxide Systems, Workshop "Preparation of Catalysts", 14.-15. Juni 2004, Berlin/Blankensee.

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, G. Schimanke, A. Adams, T. Buhrmester, L. Giebeler, F. Haaß, H. Vogel, M. Martin, H. Fueß, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Resultate der 1. Förderperiode, Antragskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 20.-21. September 2004, Berlin.

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, G. Schimanke, A. Adams, T. Buhrmester, L. Giebeler, F. Haaß, H. Vogel, M. Martin, H. Fueß, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Resultate der 2. Förderperiode, Antragskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 20.-21. September 2004, Berlin.

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, G. Schimanke, A. Adams, T. Buhrmester, L. Giebeler, F. Haaß, H. Vogel, M. Martin, H. Fueß, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Konzept für die 3. Förderperiode, Antragskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 20.-21. September 2004, Berlin.

A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis on Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts, New Developments in Catalysis – NDCat, 28. September - 01. Oktober 2004, Saarbrücken.

P. Kampe, A. Drochner, L. Giebeler, H. Vogel, DRIFTS-Studie über die Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2005, Weimar.

P. Kampe, L. Giebeler, H. Vogel, M. Martin, H. Fueß, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Resultate der 1. und 2. Förderperiode,

Berichtskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 19.-20. September 2005, Berlin.

P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, H. Vogel, M. Martin, H. Fueß, Aufklärung der Funktion und der Dynamik von Sauerstoff-Spezies in Mo/V-Mischoxid-Katalysatoren bei der Partialoxidation von einfachen Aldehyden, Ergebnisse der 3. Förderperiode, Berichtskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“, 19.-20. September 2005, Berlin.

P. Kampe, S. Endres, J. Ott, A. Drochner, H. Vogel, Transienter Isotopenaustausch zur Aufklärung der Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2006, Weimar.

L. Giebeler, A. Wirth, P. Kampe, C. Schmitt, H. Fueß, Darstellung des Einflusses der Reaktionsfahrweise auf V-Mo-W-Mischoxide durch Beugungs- und Abbildungsmethoden, XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2006, Weimar.

L. Giebeler, P. Kampe, D. Samuelis, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel, Partial Oxidation of Aldehydes on Vanadium-Molybdenum Oxide Catalysts – ex situ Investigations, 105. Bunsentagung, 25.-27. Mai 2006, Erlangen.

P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel, Function and Dynamics of Oxygen Species in Mo/V(W) Mixed Oxides for Partial Oxidation of Aldehydes – in situ Characterisation, 105. Bunsentagung, 25.-27. Mai 2006, Erlangen.

S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, Mo/V/W Mixed Oxides - Catalysts for Acrolein Oxidation: Preparation Strategy and Catalyst Performance, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 10.-14. September 2006, Louvain-la-Neuve, Belgien.

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, Transiente Isotopenexperimente zur Quantifizierung des Wolframeinflusses auf die Redoxaktivität von Mo/V-Mischoxiden, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.

## **Ich danke**

herzlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für seine hervorragende Unterstützung und die kompetente und freundliche Betreuung,

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner und Frau Dipl.-Ing. Silvia Endres für ihre ansteckende Begeisterung, unzählige Stunden fachlicher Diskussion und ihre hilfreichen Ratschläge und Hinweise,

Frau Dr.-Ing. Susanne Philipp und Herrn Dr.-Ing. Dirk Klingler für das Durchsehen meiner Arbeit,

den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit sowie für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten,

meinen Kollegen für die schöne Zeit, ihre Hilfsbereitschaft und Freundschaft.

Ein großes Dankeschön geht an alle meine Freunde für Motivation, Spaß und den nötigen Ausgleich.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir immer zur Seite stehen und mir so dies alles erst ermöglicht haben.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINFÜHRUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>MOTIVATION .....</b>	<b>5</b>
2.1	Acrylsäure.....	5
2.2	Aufgabenstellung.....	7
<b>3</b>	<b>KATALYTISCHE PERFORMANCE DER MO/V(/W)-MISCHOXIDE.....</b>	<b>9</b>
3.1	Aktive Strukturen der Mischoxide .....	9
3.1.1	Charakterisierung des Bulks.....	9
3.1.2	Oberflächencharakterisierung .....	15
3.2	Transiente Versuchstechniken .....	16
3.2.1	Temperaturprogrammierte Methoden .....	18
3.2.2	Konzentrationsprogrammierte Methoden.....	21
3.3	Experimentelles .....	22
3.3.1	Anlage für transiente Messungen .....	22
3.3.2	Eingesetzte Materialien .....	31
3.3.3	Ablauf der transienten Experimente.....	33
3.4	Bilanzierung der TP-Reaktionen .....	35
3.4.1	Selektivitäten und Umsätze .....	35
3.4.2	Elementbilanzen .....	37
3.5	Ergebnisse und Diskussion.....	40
3.5.1	Konzentrationsverläufe .....	41
3.5.2	Wolframeinfluss auf Aktivität und Selektivität.....	44
3.5.3	Wolframeinfluss auf die thermische Stabilität .....	47
3.5.4	TP-Reaktion mit Propionaldehyd .....	48
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den TP-Reaktionen .....	50
<b>4</b>	<b>ISOTOPENAUSTAUSCHSTUDIE ZUM MECHANISMUS DER ACROLEINOXIDATION .....</b>	<b>51</b>
4.1	Mechanistische Aspekte der Selektivoxidation von Acrolein an Mischoxiden.....	51
4.2	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis.....	57
4.2.1	Kinetische Daten aus SSITKA .....	59
4.2.2	Sauerstofftausch an Mischoxiden.....	65

4.2.3	Reduktion von Stickoxiden.....	66
4.2.4	Hydrierung von Kohlenmonoxid .....	68
4.2.5	Partialoxidationen .....	70
4.3	Experimentelles.....	76
4.3.1	Isotopenaustauschexperimente mit Acrolein und $^{18}\text{O}_2$ .....	76
4.3.2	Variation des Sondenmoleküls .....	78
4.4	Ergebnisse und Diskussion der Isotopenaustauschexperimente .....	79
4.4.1	Gasphasenreaktionen im Leerrohr .....	80
4.4.2	Bestimmung des Gasphasen-Hold-up.....	81
4.4.3	SSITKA an Mischoxiden mit variiertem Wolframanteil.....	83
4.4.4	SSITKA an den reinen Oxiden .....	95
4.4.5	SSITKA mit den Produkten der Acroleinoxidation.....	98
4.4.6	SSITKA mit Propionaldehyd.....	102
4.5	Vorschlag für den Mechanismus.....	104
<b>5</b>	<b>KINETISCHE MODELLIERUNG UND PARAMETERSCHÄTZUNG.....</b>	<b>109</b>
5.1	Reaktormodell .....	109
5.1.1	Modellierung von Rohrreaktoren (Modellbildung) .....	110
5.1.2	Bezugsgrößen.....	114
5.1.3	Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit .....	116
5.1.4	Verweilzeit des Gesamtsystems.....	117
5.2	Reaktionsmodell.....	120
5.2.1	Potenzansatz für Geschwindigkeitsgesetze.....	121
5.2.2	Sauerstofftausch .....	122
5.2.3	Selektivoxidation .....	123
5.2.4	Totaloxidation .....	124
5.2.5	Reoxidation des Katalysators.....	125
5.2.6	Bulkbeteiligung.....	126
5.2.7	Anfangskonzentration der Katalysatorspezies .....	133
5.3	Konfiguration in PRESTO <sup>®</sup> .....	141
5.4	Ergebnisse der Modellierung und Parameterschätzung .....	145
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>159</b>

---

<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>169</b>
7.1	Dosierung der Flüssigkomponenten .....	169
7.2	TP-Reaktion.....	171
7.3	SSITKA .....	172
7.4	Modellierung .....	177
7.4.1	Technische Umsetzung – PDE-Solver und Parameterschätzer .....	177
7.4.2	Das PDE-Modell in PRESTO® .....	187
7.4.3	Ergebnisse der Modellierung.....	191



## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Reduktionsgrad	
$\beta$	Heizrate	K min <sup>-1</sup>
$\Delta x$	Inkrement der Katalysatorschüttung in Richtung $x$	m
$\varepsilon_s$	Porosität	
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Index der Komponente $i$ in der Reaktion $j$	
$\varphi_{0,i}$	Volumenanteil der Komponente $i$ am Reaktoreingang	% (L L <sup>-1</sup> )
$\varphi_i$	Volumenanteil der Komponente $i$ am Reaktorausgang	% (L L <sup>-1</sup> )
$\nu_i$	Anzahl an Atomen des austauschbaren Isotops in einem Molekül der Komponente $i$	
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{\text{Kat}}$	Schüttdichte des Katalysators	kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Standardabweichung	
$\tau_{\text{I,m}}$	gemessene Verweilzeit des inerten Tracers	s
$\tau_{\text{P,m}}$	gemessene Verweilzeit des Produkts	s
$\tau_{\text{P}}$	mittlere Verweilzeit der Oberflächenintermediate, die zum Produkt P führen	s
$\theta_{\text{SI}}$	Oberflächenbedeckung	
$\vartheta$	Temperatur	°C
$A_i$	Ausbeute bzgl. der Komponente $i$	
$A_{\text{P}}$	Oberfläche eines Partikels	m <sup>2</sup>
Acr	Acrolein	
Acs	Acrylsäure	
AI	Analogeingang	
AO	Analogausgang	
BET	Pulvercharakterisierung/Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller	
$c$	Wolframanteil entsprechend der Summenformel Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>c</sub> O <sub>x</sub>	
$c_{i,0}(t)$	Konzentration im anströmenden Frischgas ( $x \rightarrow -\infty$ )	mol L <sup>-1</sup>
$c_0(\text{O})_{\text{b}}$	Konzentration des Bulksauerstoffs bei $t = 0$	mol L <sup>-1</sup>
$c_0(\text{O})_{\text{s}}$	Konzentration des Oberflächensauerstoffs bei $t = 0$	mol L <sup>-1</sup>
$c^{\text{est}}$	durch das Modell berechnete Konzentration	mol L <sup>-1</sup>
$c^{\text{exp}}$	experimentell bestimmte Konzentration	mol L <sup>-1</sup>
$c_i(x,t)$	Konzentration der Komponente $i$ an der Stelle $x$ zur Zeit $t$	mol L <sup>-1</sup>

$c_p^{\text{out}}$	Konzentration des Produkts P am Reaktorausgang	$\text{mol L}^{-1}$
CF	Kalibrierfaktor, komponentenabhängig	
CPD	konzentrationsprogrammierte Desorption	
CPO	konzentrationsprogrammierte Oxidation	
CPR	konzentrationsprogrammierte Reduktion	
CPRkt	konzentrationsprogrammierte Reaktion	
CSTR	Modell des idealen Rührkessels	
$d_i$	Innendurchmesser	mm
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{ax}, v}$	axialer Dispersionskoeffizient im Leitungssystem	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DI	Digitaleingang	
DO	Digitalausgang	
DTA	Differentialthermoanalyse	
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$F$	Volumenkorrekturfaktor	
$F_p(t)$	normierte Sprungantwort des Produkts P	
$F_{*p}(t)$	normierte Sprungantwort des markierten Produkts *P	
$h$	Schrittweite in $t$	
$H$	Hesse-Matrix	
$I_0$	Intensität der Basislinie (Offset)	
$I_F$	Intensität der Fragmente höhermolekularer Komponenten	
$I_{\text{He}}$	Intensität des internen Standards He	
$I_L$	Leckage-Intensität	
$I_N$	Netto-Intensität	
$J$	Jacobi-Matrix	
$k$	Kalibrierfaktor	
$k_0$	Frequenzfaktor	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_i$	Vektor	
$k(T)$	Geschwindigkeitskonstante	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{Acs}}$	Geschwindigkeitskonstante der Acrylsäurebildung	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{bulk}}$	Geschwindigkeitskonstante der Bulkbeteiligung	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{CO}}$	Geschwindigkeitskonstante der CO-Bildung	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{CO}_2}$	Geschwindigkeitskonstante der CO <sub>2</sub> -Bildung	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{reox}}$	Geschwindigkeitskonstante der Katalysatorreoxidation	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{tausch\_Acr}}$	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstofftauschs zwischen Acrolein und der Katalysatoroberfläche	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

$k_{\text{tausch\_Acs}}$	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstofftauschs zwischen Acrylsäure und der Katalysatoroberfläche	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$L$	Länge der Katalysatorschüttung	m
$L_v$	Länge des Leitungssystems	m
M	Metallzentrum	
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse	mg
$m_p$	Masse eines Partikels	mg
$m/z$	Verhältnis von Masse zu Ladung	
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$	$\text{mol min}^{-1}$
$\dot{n}_{^{16}\text{O}, \text{total}}$	Gesamtstoffmengenstrom von $^{16}\text{O}$ in allen Produkten am Reaktorausgang	$\text{mol min}^{-1}$
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$N_i$	Anzahl der Atome der Spezies $i$	
$n_{i,j}$	Reaktionsordnung der Komponente $i$ in der $j$ -ten Reaktion	
$n(\text{O})_{\text{total}}$	Gesamtstoffmenge an ausbaubarem Sauerstoff im Kat.	mol
$N(\text{O})_{\text{total}}$	Gesamtzahl ausbaubarer Sauerstoffatome im Katalysator	
$\bar{n}_p$	Stoffmenge der Oberflächenintermediate, die zu P führen	mol
$n_{\text{SI},j}$	$j$ -ter Pool von Oberflächenintermediaten	mol
$n(\text{O})_s$	Gesamtmenge an Oberflächensauerstoff	mol
$N(\text{O})_s$	Gesamtzahl der Sauerstoffatome an der Oberfläche	
ODE	gewöhnliche Differentialgleichung	
$(\text{O})_b$	Katalysatorsauerstoffzentrum im Bulk	
$(\text{O})_s$	Katalysatorsauerstoffzentrum an der Oberfläche	
$(\text{O})_{\text{total}}$	Katalysatorsauerstoffzentrum ( $(\text{O})_{\text{total}} = (\text{O})_s + (\text{O})_b$ )	
$p$	Ordnung des Runge-Kutta-Verfahrens	
$p$	Druck	Pa
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$	Pa
$p_i^*$	Dampfdruck der Komponente $i$	Pa
PDE	partielle Differentialgleichung	
PFR	Modell des idealen Strömungsrohrs	
Ps	Propionsäure	
Py	Propionaldehyd	
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer	
R	universelle Gaskonstante	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
$r_p(t)$	Bildungsrate des Produkts P als Funktion der Zeit	$\text{mol s}^{-1}$
$r_{*p}(t)$	Bildungsrate des markierten Produkts P als Funktion der Zeit	$\text{mol s}^{-1}$

$\bar{r}_p(t)$	Gesamtbildungsrate des Produkts P	$\text{mol s}^{-1}$
$r_{Vj}$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	
RT	Zimmertemperatur	25 °C
$S_i$	Selektivität zum Produkt $i$	
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher	
SI	Oberflächenintermediat	
SSITKA	Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis	
st	stationär	
$t$	Zeit	s
$t_0$	Startpunkt der Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ ( $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ -Sprung)	s
$t_{\max}$	Endpunkt der Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ ( $^{18}\text{O}_2 \rightarrow ^{16}\text{O}_2$ -Sprung)	s
$T$	Temperatur	°C
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	
TOF	Turnover Frequenz	$\text{s}^{-1}$
TPD	temperaturprogrammierte Desorption	
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation	
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion	
TPRkt	temperaturprogrammierte Reaktion	
tr	transient	
$U_i$	Umsatz der Komponente $i$	
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen der Kugel	$\text{m}^3$
$V_K$	Katalysatorvolumen	$\text{m}^3$
$V_L$	Leerraumvolumen	$\text{m}^3$
$V_P$	Volumen eines Partikels	$\text{m}^3$
$V_{\text{Schütt}}$	Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung	$\text{m}^3$
$V_s$	Volumen der Kugelschale	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{mL min}^{-1}$
$w$	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$w_v$	Strömungsgeschwindigkeit im Leitungssystem	$\text{m s}^{-1}$
$x$	axiale Position in der Katalysatorschüttung	m
$x_i$	Stoffmengenanteil	$\text{mol mol}^{-1}$
$x_i$	stöch. Index von Kohlenstoff in der Verbindung $R_i$	
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie	
XRD	Röntgendiffraktometrie	
$y_i$	stöch. Index von Wasserstoff in der Verbindung $R_i$	
$Y_i$	Stoffmengenbeladung eines Trärgases mit der Komponente $i$	$\text{mol mol}^{-1}$



$y_n$	$n$ -ter Punkt der Lösungsmatrix
$z_i$	stöch. Index von Sauerstoff in der Verbindung $R_i$
$z_R$	Verhältnis der Markierung von R (z. B. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ )



# 1 Einführung

Die Chemie als Wissenschaft von den Stoffumwandlungen befasst sich mit der wertschöpfenden Veredelung einfacher Rohstoffe zu komplexen Molekülen mit teilweise hochspezialisierten funktionalen Eigenschaften für die verschiedensten Anwendungen. Sie bildet die Basis der chemischen Industrie, die im Jahr 2005 in Deutschland einen Umsatz von mehr als 153 Milliarden € erzielte und damit den vierten Platz (nach Automobil-, Elektroindustrie und Maschinenbau) in unserer Volkswirtschaft einnimmt.[Vci2006] Mehr als 80 % aller erzeugten Produkte durchlaufen während ihres Syntheseprozesses mindestens eine katalysierte Reaktion. Die Bedeutung der eingesetzten Katalysatoren liegt in ihrer beachtlichen Hebelwirkung; so lag der Weltmarkt für Katalysatoren 2003 bei ca. 10 Milliarden €, der Weltmarkt für chemische Produkte bei 1 300 Milliarden €.[Mue2004]

Prinzipiell besteht die Funktion eines Katalysators darin, die Aktivierungsbarriere einer Reaktion zu senken, so dass diese schneller oder bei niedrigerer Temperatur abläuft. Gelingt diese Beschleunigung selektiv für die Bildung des gewünschten Produkts in einer Reihe konkurrierender Reaktionen, lassen sich darüber hinaus unerwünschte Nebenprodukte vermeiden und Rohstoffe einsparen. Die Katalyse ist somit unverzichtbar für die ökonomisch und ökologisch optimierte industrielle Erzeugung chemischer Produkte und Schlüsseltechnologie für ein nachhaltiges Wirtschaftswachstum.

Im Rahmen des vom BMBF initiierten Kompetenznetzwerkes Katalyse ConNeCat wurde 2006 die „Roadmap der deutschen Katalysatorforschung“ als Leitfaden für die zukünftige Forschung auf dem Gebiet der Katalyse und deren Förderung durch den Bund neu aufgelegt. Das Dokument zeigt wichtige Anwendungsgebiete der Katalyse und bedeutende Entwicklungslinien mit hohem Innovationspotential auf. Als besonders erfolgversprechend werden Forschungsprojekte hervorgehoben, die sich *„neben einem hohen Innovationspotential durch fach- bzw. branchenübergreifende Zusammenarbeit der Projektpartner... mehrerer Teildisziplinen der Katalyse und benachbarter Disziplinen wie z. B. Verfahrenstechnik oder Festkörperchemie“* auszeichnen. Zu den ausgewählten wichtigen Zielen der Roadmap zählt verstärkter Einsatz von katalytischen Methoden zur

selektiven Umwandlung komplexer Moleküle, im Umweltschutz sowie bei der Alkanaktivierung und der Selektivoxidation von Propan über Propen und Acrolein zu Acrylsäure. Im Fokus liegen also wirtschaftlich bedeutende Reaktionen.

Etwa ein Viertel aller organischen Produkte weltweit wird über Selektivoxidationen erzeugt.[Gra2002] Entsprechend ihrer ökonomischen Bedeutung sind diese Prozesse hoch entwickelt, so dass z. B. bei der zweistufigen Synthese der Acrylsäure ausgehend von Propen Ausbeuten von über 90 % erreicht werden. So optimiert die industriellen Katalysatoren aber auch sein mögen, so wenig ist meist über ihre Funktion auf atomarer Ebene bekannt. Weitere Verbesserungen oder die Adaption des Katalysators an vermeintlich ähnliche Synthesen, wie z. B. die Produktion der Methacrylsäure, gelingen jedoch nur durch ein systematisches Verständnis von Struktur und Mechanismus auf atomarer Ebene.

Um dieses tiefere Verständnis der Funktionsweise der heute immer noch weitgehend empirisch und durch High-Throughput-Methoden entwickelten heterogenen Katalysatoren zu erreichen, bedarf es deren *In-situ*-Charakterisierung. Dieser Begriff bezeichnet die Beobachtung des arbeitenden Katalysators mittels unterschiedlichster physikalisch-chemischer Methoden unter realen Prozessbedingungen (bzgl. Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung). Der Katalysator wird dabei entweder direkt durch verschiedene spektroskopische Messtechniken, wie z. B. Infrarot-, NMR- und Röntgenabsorptionsspektroskopie, oder indirekt über Online-Analyse der Produkte charakterisiert. So lassen sich z. B. detaillierte Informationen über die Natur der katalytisch aktiven Zentren des Feststoffs unter Reaktionsbedingungen gewinnen und Zwischenstufen der katalysierten Reaktion an der Feststoffoberfläche detektieren. Die Aufklärung von Ursachen für die Deaktivierung fester Katalysatoren ist dabei von besonderer Bedeutung für die industrielle Katalyse. Unterstützt werden die Ergebnisse aus *In-situ*-Messungen durch mathematische Modellierungen, die in der Katalyse seit Jahren etabliert sind. Bereits in der Anfangsphase der Katalyse wurden mikrokinetische Modelle formuliert. Die früher üblichen analytischen Näherungslösungen werden heute insbesondere im Zusammenhang mit der steigenden Leistungsfähigkeit von Computern durch numerische Integration der entsprechenden Gleichungssysteme ersetzt.

Durch die Kombination der *In-situ*-Charakterisierung mit Modellansätzen lässt sich ein umfangreiches Detailwissen über die Mechanismen und Struktur-Wirkungsprinzipien in der heterogenen Katalyse gewinnen. Erst auf Grundlage dieses deutlich vertieften wissenschaftlichen Verständnisses wird in vielen Fällen ein rationales und wissensbasiertes Katalysatordesign möglich, das in Zukunft ausschlaggebend für die Entwicklung von verbesserten oder ganz neuen Katalysatoren für eine vorgegebene Anwendung sein wird.

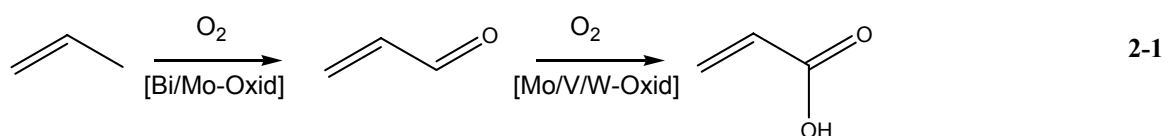
Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Brückenschläge zwischen realen und idealen Systemen in der heterogenen Katalyse“ wird die wirtschaftlich bedeutende und vom Kompetenznetzwerk Katalyse als wichtig eingestufte heterogen katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an industrienahen, aber in ihrer Komplexität reduzierten Übergangsmetallbasierten Mischoxiden erforscht. Solche Mischoxide werden aufgrund der Eigenschaft der Übergangsmetalle, ihre Oxidationsstufe unter Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff zu wechseln, für diesen Reaktionstyp eingesetzt. Diverse Promotoren erhöhen die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren. Oxide auf der Basis von Molybdän und Vanadium zeigen Reaktivität und Selektivität in der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.[And1993] Eine Dotierung mit Wolfram, das selbst keine Redoxaktivität zeigt, erhöht die thermische Stabilität der aktiven Strukturen.[Kun2003, Mes2000] Welche Aufgabe den einzelnen Komponenten und diversen Festkörperphasen dabei zukommt und welche Oberflächenintermediate zum Zielprodukt führen, ist weitgehend ungeklärt. In Kooperation mit Materialwissenschaften und der Physikalischen Chemie wird diesen Fragen mit der erforderlichen Interdisziplinarität und Vielfalt physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden nachgegangen. Im Fokus dieser Arbeit liegen die Analyse der Sauerstoffdynamik und des Einflusses einer sukzessive zunehmenden Wolframdotierung der Mo/V-Mischoxide mittels transienter Methoden sowie die kinetische Modellierung des Reaktionsnetzwerks.



## 2 Motivation

### 2.1 Acrylsäure

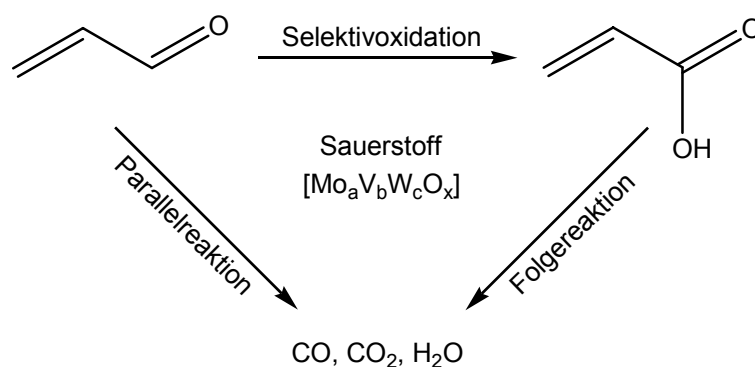
Acrylsäure zeigte in den letzten Jahren von allen ungesättigten organischen Säuren die stärkste Verbrauchszunahme. Die heute installierte Weltkapazität beträgt ca. 3,4 Millionen Tonnen pro Jahr, 1994 waren es noch 2 Millionen Tonnen. Die einfachste ungesättigte Monocarbonsäure dient als wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von Polyacrylaten, wie z. B. Superabsorbern, oder Acrylestern. Diese werden wiederum unter Zusatz von Styrol und anderen zu Acrylatdispersionen für Klebstoffe sowie für die Bau- und Papierindustrie weiterverarbeitet. Kommerziell wird Acrylsäure seit über 80 Jahren produziert. Damals wurde die farblose, stechend riechende Flüssigkeit bei Röhm & Haas im sogenannten Ethylencyanhydrin-Prozess synthetisiert. Dabei wurde Ethylenoxid mit HCN alkalisch katalysiert zu Hydroxypropionitril umgewandelt, das dann mit Schwefelsäure und Wasser zur freien Säure hydrolysiert wurde. In den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts dominierte ausgehend von Kohle als Rohstoff das Reppe-Verfahren: die Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Wasser und dem Katalysator Nickeltetracarbonyl. Durch die Umstellung der Rohstoffbasis von Kohle auf Erdöl und das damit immer preiswerter werdende Propen aus dem Steamcracker wurde das bis dahin etablierte Reppe-Verfahren sukzessive ersetzt. Das heute dominierende Verfahren ist die zweistufige Oxidation von Propen über Acrolein (Gl. 2-1).



Hierbei wird Propen zunächst bei etwa 350 °C an Bismutmolybdaten mit Ausbeuten von über 90 % zu Acrolein umgesetzt. Dieses wird ohne weitere Aufarbeitung direkt in der sich anschließenden Stufe an Mo/V/W-Mischoxiden, die mit zahlreichen Promotoren dotiert sind [Ull1992], bei Temperaturen um 300 °C zur Acrylsäure oxidiert. Mit diesen Katalysatoren werden in der zweiten Stufe Ausbeuten von über 95 % erzielt.[Lin2001]

Die während der ersten Stufe an Bismutmolybdaten ablaufenden katalytischen Prozesse sind weitgehend geklärt. Drei der vielen Bi/Mo-Phasen wurden von Grasselli *et al.* als aktiv und selektiv in der Partialoxidation von Propen zu Acrolein identifiziert.[Gra2001, Bor2001] Die einleitende  $\alpha$ -H-Abstraktion erfolgt über  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentren, benachbarte Dioxo- $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentren erlauben die Chemisorption des Substrats und die Sauerstoffinsertion.[Gra2003] Auch die Mechanismen des Sauerstofftransports im Katalysator und der Aufnahme von Gasphasensauerstoff sind unstrittig.

Die Partialoxidation des Acroleins lässt sich als Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktion skizzieren, bei der die Acrylsäure als Zwischenprodukt anfällt, wie in Abb. 2-1 gezeigt. Als Nebenprodukte entstehen die energetisch deutlich begünstigten Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser sowie geringe Mengen Essigsäure aus dem bei der Propenoxidation entstandenen Acetaldehyd.



**Abb. 2-1:** Reaktionsschema der Acroleinoxidation.

Die Untersuchungen an den durch zahlreiche Promotoren optimierten und daher komplexen Mischoxiden gestalten sich äußerst schwierig. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Phasen, die sich zudem unter Reaktionsbedingungen stetig verändern, und der noch nicht geklärten Rolle einer amorphen Matrix sind die Abläufe auf atomarer Skala bislang weitgehend ungeklärt. Ein tiefgreifendes Verständnis der im Katalysatorinnern und an der Oberfläche ablaufenden Prozesse sowie der Struktur-Wirkungsbeziehungen ist jedoch für den Ansatz eines rationalen Katalysatordesigns unverzichtbar. Dieses kann durch *In-situ*-Charakterisierung von in ihrer Komplexität reduzierten Mischoxiden erreicht werden.



## 2.2 Aufgabenstellung

Die Charakterisierung von Mo/V/W-Mischoxiden als Modellkatalysatoren für die Selektivoxidation einfacher Aldehyde ist Schwerpunkt dieser Arbeit. Der Fokus liegt dabei weniger auf der Optimierung der industriell eingesetzten Systeme sondern vielmehr in einem tieferen Verständnis ihrer Funktionsweise. Im Gegensatz zu metallischen Katalysatoren partizipiert der katalysatorgebundene Sauerstoff des Mischoxids direkt als Reaktant und kann in das Substratmolekül insertiert werden. Davon separiert erfolgt die Reoxidation des Katalysators durch in der Gasphase vorhandenen molekularen Sauerstoff. Zusammengefasst wird dies makroskopisch im sogenannten Mars-van-Krevelen-Mechanismus.[Mar1954]

Nachdem die nasschemisch über Sprühtrocknung synthetisierten Katalysatorsysteme in vorangegangenen Arbeiten [Kun2003, Ada2004, Gie2007] bereits mit dem Elektronenmikroskop (REM, TEM) sowie durch Röntgenabsorption und -Diffraktometrie untersucht wurden, kommen in dieser Arbeit transiente Methoden zum Einsatz. Ziel dabei ist es, die Effekte der Dotierung mit Wolfram, das selbst nicht redoxaktiv ist, auf die eingesetzten Mo/V-Mischoxide und deren Performance in der Partialoxidation von Acrolein zu ergründen. Der Einfluss von Wolfram wird zunächst mittels temperaturprogrammierter Reaktionen untersucht. Aus den Konzentrationsverläufen in Abhängigkeit von der Temperatur werden reaktionstechnische Kenngrößen wie Aktivität und Selektivität ermittelt. Darüber hinaus wird zur Untersuchung der Katalysatoren unter stationären Bedingungen eine spezielle Isotopenaustauschtechnik mit dem Akronym SSITKA (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*) eingesetzt. SSITKA ist eine überaus leistungsfähige Methode zur Erforschung der Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen. Sie ermöglicht die Messung der Konzentrationen und Verweilzeiten von Oberflächenintermediaten *in situ* unter stationären Reaktionsbedingungen.[Hap1978, Bil1983, Sha1995] Der Austausch von Sauerstoff im Feed gegen sein isotopenmarkiertes Analogon und die massenspektrometrische Online-Analyse der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang erlauben Rückschlüsse auf den der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismus und ermöglichen die Quantifizierung des während des Experiments aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffs, ein Maß für die Mobilität des Festkörpersauerstoffs, in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung und der

Temperatur. Genauer noch lassen sich die Pfade des Sauerstoffs vom molekularen Gasphasensauerstoff über den Katalysator bis in die verschiedenen Produkte durch die Isotopenmarkierung verfolgen.

Eine mathematische Modellierung unterstützt die qualitativen Ergebnisse der Isotopenaustauschexperimente und ermöglicht die Bestimmung kinetischer Parameter wie der Aktivierungsenergie oder der intrinsischen Aktivität der Katalysatorzentren und deren Quantifizierung.

### 3 Katalytische Performance der Mo/V(/W)-Mischoxide

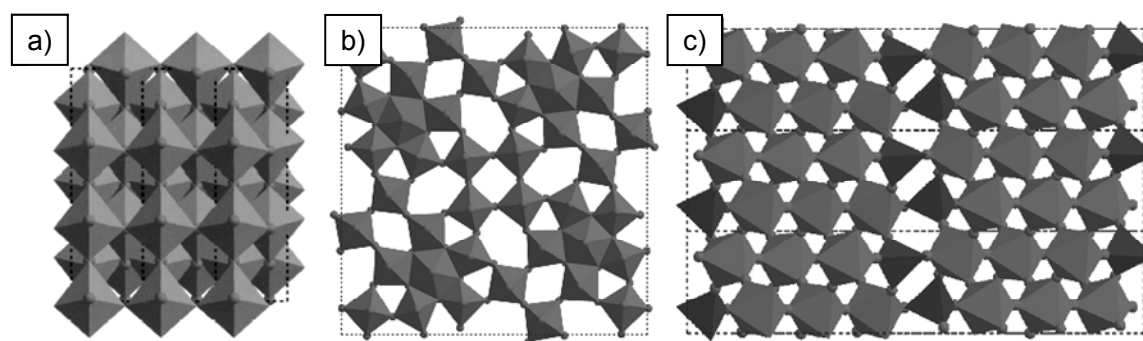
Die industriell eingesetzten Katalysatoren für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zeigen zwar außerordentlich hohe Aktivitäten und Selektivitäten und erreichen zudem Standzeiten von bis zu zehn Jahren, sind aber in ihrer Zusammensetzung überaus komplex. So sind genaue Struktur-Wirkungsbeziehungen weitgehend unbekannt. Die Basis für dieses Katalysatorsystem sind Molybdän-Vanadium-Mischoxide. Bereits die Anwesenheit zweier Metallkomponenten kann zur Ausbildung vieler verschiedener Phasen im Festkörper führen, die interagieren und die katalytischen wie auch strukturellen Eigenschaften modifizieren oder gar grundlegend verändern. Genau in dieser Variabilität liegen das hohe Potential solcher Systeme, aber auch ihre Komplexität und die damit verbundenen Schwierigkeiten beim Verständnis und der Optimierung der katalytischen Prozesse begründet. Die Struktur von Mo/V(/W)-Mischoxiden und die Suche nach den aktiven Phasen ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Daher soll zunächst ein Überblick über den bisherigen Kenntnisstand zur Struktur und Funktionsweise der Modellsysteme auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram gegeben werden. Anschließend werden transiente Methoden zur Erforschung heterogener Katalysatoren eingeführt, bevor dann die Experimente und Ergebnisse der eigenen transienten Untersuchungen zur katalytischen Performance und zur Rolle von Wolfram in den Mischoxiden vorgestellt werden.

#### 3.1 Aktive Strukturen der Mischoxide

##### 3.1.1 Charakterisierung des Bulks

Die beständigste Oxidationsstufe des Molybdäns ist +6. Das Trioxid  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> bildet eine Schichtstruktur verzerrter MoO<sub>6</sub>-Oktaeder, die über Ecken und Kanten verknüpft sind.[Hol1995] Die  $\beta$ -Phase kristallisiert dagegen in einer ReO<sub>3</sub>-Struktur aus dreidimensional eckenverknüpften MoO<sub>6</sub>-Oktaedern. Auch die Struktur des MoO<sub>2</sub> ist aus ecken- und kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut. Vanadium liegt bevorzugt in den Oxidationsstufen +4 bzw. +5 vor. In V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden Schichten aus ecken- und kantenverknüpften quadratisch-pyramidalen VO<sub>5</sub>-Gruppen aufgebaut, die axial über lange

V-O-Bindungen verbunden sind. Jedes Metallatom ist damit verzerrt oktaedrisch koordiniert.  $\text{VO}_2$  besitzt eine verzerrte Rutilstruktur, die durch Paare direkt verbundener V-Atome charakterisiert ist. Oberhalb  $70^\circ\text{C}$  wandelt es sich unter Aufbrechen der V-V-Bindungen in eine unverzerrte Modifikation (Rutil-Typ) um. Die beiden Übergangsmetalle Molybdän und Vanadium kommen auch in niedrigeren Valenzen bis +2 vor. Dementsprechend bilden sich schon in den reinen Oxiden neben  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$  und VO zahlreiche kristallographisch definierte, nicht stöchiometrische Oxide vom Typ  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  und  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ . [Hol1995, Res2000] Diese Oxide leiten sich durch Scherung von  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5$  ab. Mit der Scherung geht eine Verringerung des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses einher. Die damit verbundene Ladungsabnahme der Anionenteilstruktur wird im Falle des  $\text{MoO}_3$  durch Ersatz der  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentren durch  $\text{Mo}^{\text{V}}$  kompensiert, was teilweise zur Ausbildung von  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern (z. B.  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ) oder pentagonalen  $\text{MoO}_7$ -Bipyramiden führt (z. B.  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ). Die Strukturmodelle sind in Abb. 3-1 veranschaulicht. Die genaue kristallographische Analyse von  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  findet sich bei Yamazoe und Kihlberg. [Yam1975]



**Abb. 3-1:** Polyederdarstellung der Strukturtypen a)  $\alpha\text{-MoO}_3$ , b)  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  und c)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

Aufgrund ihrer Strukturverwandtschaft bilden  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in bestimmten Bereichen feste Lösungen aus. Abb. 3-2 zeigt das Phasendiagramm der thermodynamisch stabilen Mischoxide von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  nach Volkov [Vol1972], die bei hohen Temperaturen über Schmelzpräparation dargestellt werden können. Neben den reinen Oxiden  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  werden darin lediglich zwei Mischoxidphasen beschrieben ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase).

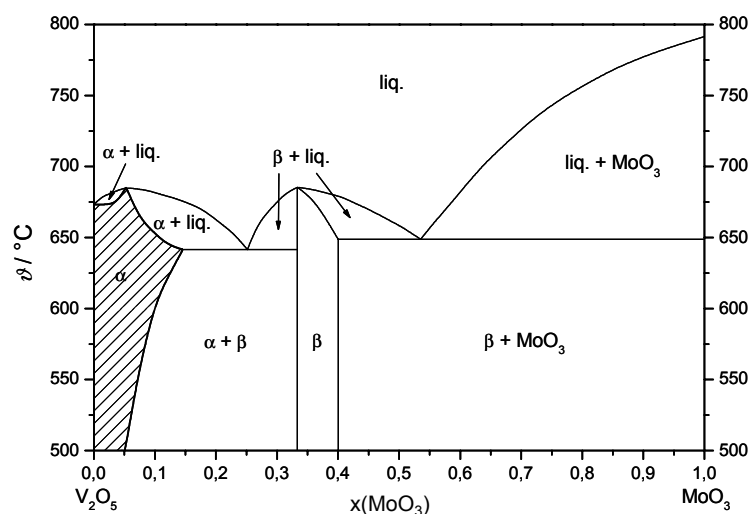


Abb. 3-2: Phasendiagramm von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> nach Volkov *et al.* [Vol1972]

Für die feste Lösung von Vanadium in hexagonalem MoO<sub>3</sub> ergibt sich nach Mougin *et al.* ein Löslichkeitslimit von 0,13.[Mou2000] Die Einführung von Vanadium in die hexagonale MoO<sub>3</sub>-Struktur fördert die thermische Stabilität des metastabilen Mischoxids, verändert aber auch seine Morphologie und die Gitterparameter.

XRD- und XAS-Untersuchungen auf der vanadiumreichen Seite des Systems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> wurden von Haaß *et al.* durchgeführt.[Haa2003] Die Molybdändotierung von Vanadiumpentoxid (V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5-8</sub> bis zu einem Gehalt  $x < 0,08$  führt zu einer Substitution der Vanadiumzentren im Kristallgitter durch Molybdän (Einphasenregion). Die Struktur dieser Phase ist weniger verzerrt als die des reinen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Einbau von Mo<sup>VI</sup> in das Gitter wird durch die Bildung von V<sup>IV</sup> kompensiert. Molybdän liegt ausschließlich in der Oxidationsstufe +6 vor. Die Autoren folgern, dass Molybdän die Stabilität der Struktur beeinflusst, während Vanadium als Redoxzentrum agiert und für den Elektronentransfer während des Katalysezyklus verantwortlich ist.

Der Einfluss des Mo/V-Verhältnisses auf die Struktur der Mischoxide und die Selektivität der Acroleinoxidation zu Acrylsäure wurde in der Arbeitsgruppe von Andrushkevich eingehend untersucht.[And1993] Reines MoO<sub>3</sub> und binäre Mischungen mit geringem Vanadiumanteil zeigen nur geringe Aktivität, die Selektivität nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt zunächst zu. Das Mischoxid mit 7 bis 30 mol-% V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeichnet sich durch eine hohe Aktivität und Selektivität zur Bildung von Acrylsäure aus; das amphotere

V<sup>IV</sup> ermöglicht nach Andrushkevich die selektive Acrylatumwandlung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (vgl. Kapitel 4.1). Zusammensetzungen mit höheren Anteilen an Vanadium führen zur Totaloxidation von Acrolein. Die höchste Performance wurde mit einem Mischoxid der formalen Zusammensetzung  $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{O}_x$ , entsprechend einem Mo/V-Verhältnis von 3:1 erreicht. Der Einfluss des Mo/V-Verhältnisses wurde auch von Kunert und Ott mit verschiedenen transienten Techniken untersucht [Kun2003, Ott2004], wobei das Ergebnis der Gruppe von Andrushkevich bestätigt werden konnte.

Für die Katalyse von Bedeutung sind vor allem metastabile Tieftemperaturmodifikationen. Die zu den oben genannten Oxiden ( $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ) isotypen Mo/V-Mischoxidphasen  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$  und  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  werden in der Literatur, insbesondere für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, als katalytisch aktiv und selektiv identifiziert. So verknüpft Andrushkevich die katalytische Performance von Mo/V-Mischoxiden mit der Phase  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ . [And1993] Katalytische Messungen zeigen, dass diese Phase neben einem hohen Anteil an Vanadium(IV) eine besonders hohe Selektivität zu Acrylsäure aufweist. Schlögl *et al.*, die  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  als aktive Phase vorschlagen, gehen nicht von einem geordneten Kristallgitter aus, sondern von einem durch Defekte geprägten, teilweise reduzierten, nanokristallinen Zustand – eingebettet in eine amorphe Matrix. [Wer1997, Mes2000, Res2002b] Die Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper und die damit verknüpfte Redoxaktivität soll durch einen Wechsel zwischen Ecken- und Kantenverknüpfung der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder erfolgen, wobei die Aktivierungsenergie für diesen Prozess durch die lose Struktur besonders gering und wesentlich günstiger als für eine weitläufige Scherung der Struktur sei. Molybdän und die Phase vom Typ  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  werden also für die Aktivität dieser Mischoxide verantwortlich gemacht, deren Performance durch die Anwesenheit von Vanadium gesteigert wird. Der positive Einfluss des Vanadiums wird neben möglichen synergetischen Effekten vor allem auf die Stabilisierung der metastabilen  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase, die sich sonst unter Reaktionsbedingungen in die thermodynamisch stabilen Phasen  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  zersetzen würde, zurückgeführt. [Yam1975, Mes2000, Die2001] Vanadium +5 führt aber auch zu den essentiellen Gittersauerstoff-Defekten.

Ressler *et al.* schließen eine tragende Rolle kristallographisch definierter, nicht stöchiometrischer Oxide am Katalysezyklus aus.[Res2000] Im Kontext der Anwendung partiell reduzierter Molybdänoxide in der heterogenen Katalyse haben sie Reduktionsexperimente mit Wasserstoff durchgeführt. Das Oxid  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  wird nach ihren Studien nicht als Zwischenprodukt einer zweistufigen Reduktion von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_2$ , sondern in einer dazu parallel verlaufenden Reduktion erst oberhalb 425 °C und damit jenseits des katalytisch interessanten Temperaturbereichs gebildet, während andere nicht stöchiometrische Oxide überhaupt nicht nachgewiesen werden konnten. Demnach würden vor allem Sauerstoffleerstellen und Defektstrukturen die Aktivität fördern. Diese Defekte lockern nach Schlögl *et al.* die ansonsten starre Bindung der Metall-Sauerstoff-Polyeder in einem einheitlichen Kristall und senken so die Aktivierungsenergie für den Sauerstofftransport durch die Bulkphase.[Mes1994, Wer1997, Res2000] Basierend auf der  $^{18}\text{O}$ -Markierung eines Mo/V-Mischoxids in Verbindung mit Raman-Spektroskopie werden Anionenleerstellen in  $\text{VO}_x$ -Oktaedern als aktiv für die Sauerstoffinsertion vorgeschlagen.[Ono2001]

Sowohl die von Schlögl als auch die von Andrushkevich vorgeschlagene Struktur erlauben die Einlagerung von Wolfram. In verschiedenen Untersuchungen des ternären Mo/V/W-Mischoxids wurde neben  $\text{MoO}_3$  hauptsächlich die Bildung der Phase  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  beobachtet. Die Änderung der Gitterkonstanten gegenüber reinem  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  spricht dabei für den Einbau von Wolfram und Vanadium.[Mes2000] Beide Metalle fördern und stabilisieren als Strukturpromotoren die Phase vom Typ  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ . [Mes2000, Die2001, Ovs2002] XAS Messungen zeigen, dass Wolfram nicht an den Redoxprozessen teilnimmt.[Sch2005] Die ausschließlich eckenverknüpften Wolfram-Sauerstoffoktaeder verhindern eine Agglomeration zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoffoktaedern über größere Bereiche und führen im katalytisch relevanten Temperaturbereich zu einer gegenüber Sinterungsprozessen stabilen Matrix. Außerdem wird eine hohe Beweglichkeit der Metall-Sauerstoffoktaeder in kleinen Domänen erreicht, eine Voraussetzung für hohe Redoxaktivität.[Wer1997] Die hohe Selektivität der Phase  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  zur Partialoxidation im Vergleich zu  $\text{MoO}_3$ , das den Autoren zufolge bevorzugt die Totaloxidation katalysiert, wird auf die mittlere M-O-Bindungsstärke bei  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  zurückgeführt, die basisch genug für eine C-H-Aktivierung ist und gleichzeitig eine selektive Sauerstoffinsertion in das Substrat ermöglicht.[Mes2002] Zugleich wird in

diesen Messungen der aktivierende Einfluss von Vanadium verifiziert. In TEM-Untersuchungen wurde eine weitere Phase  $(\text{MoVW})_2\text{O}_5$  vorgestellt, die sich in der katalytischen Acroleinoxidation unter reduktiven Bedingungen ausbildet und sich deutlich vom  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Typ unterscheidet.[Uch2002] Ein Vergleich mit der Phase  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  in Bezug auf die katalytische Wirkung und eine Studie über den Einfluss von Wolfram auf die Bildung dieser Phase stehen allerdings noch aus.

Neben dem Mo/V-Verhältnis und der Dotierung mit Wolfram oder anderen Promotoren nimmt auch die Präparation direkten Einfluss auf die Morphologie und die katalytischen Eigenschaften der Mischoxidkatalysatoren.[Eda1991, Kun2003] Während die Schmelzpräparation im Regelfall zu den thermodynamisch stabilen, meist inaktiven Kristallstrukturen führt, entstehen auf der alternativen nasschemischen Route die gewünschten amorphen und nanokristallinen Systeme.

Nasschemisch werden die Katalysatoren aus den entsprechenden Metallsalzlösungen in wässrigem Medium präpariert. Hierbei können durch Variation des pH-Werts und der Konzentration der Lösungen sowie deren Temperatur bestimmte strukturelle Eigenschaften gefördert oder gehemmt werden. So beeinflusst der pH-Wert den Kondensationsgrad der Polyoxometallate. Die Trocknung der Precursorlösungen kann durch Verdampfungskristallisation oder Sprühtrocknung erfolgen, wodurch die Morphologie weiter gelenkt wird. In der sich anschließenden Kalzinierung werden die Heteropolyoxometallate zu den entsprechenden Mischoxidkatalysatoren zersetzt. Dabei ist nach Schlögl *et al.* neben dem Temperaturprogramm vor allem eine reduzierende oder zumindest nur mäßig oxidierende Gasatmosphäre von entscheidender Bedeutung, da sie für die Ausbildung der geforderten  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Spezies essentiell sei.[Wer1997, Mes2000] Reduktive Bedingungen während des Kalzinierens sollen darüber hinaus die Ausbildung der für die Katalyse wichtigen Defektstrukturen fördern.[Bur1978, Mes1994, Mes1996] Auch *In-situ*-Raman-Messungen an  $\text{MoO}_{3-x}$  zeigen die Bildung von Sauerstoffdefekten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während des Kalzinierens.[Die2002, Die2002b] Es wird angenommen, dass eine abschließende Aktivierung unter Reaktionsgasatmosphäre die Bildung der aktiven Phase begünstigt.[Ovs2002, Res2003]



Zusammengefasst sind eine fehlgeordnete Struktur zur Erhöhung der Sauerstoffmobilität und die Anwesenheit von Vanadium in der Oxidationsstufe +4 neben einer gewissen Strukturstabilität essentiell für eine gute Performance des Katalysators, d. h. hohe Aktivität, hohe Selektivität und akzeptable Standzeit.[Ovs2002, Sch2001, Wer1997, Mes2000, Die2001, Uch2002] In Arbeiten zur Acroleinoxidation an Mo/V-Mischoxiden ergab sich ein optimales Verhältnis Mo/V zwischen drei und vier.[Kun2003, Kam2003] TPR- und TPD-Studien an den in dieser Arbeit untersuchten Mischoxiden mit konstantem Mo/V-Verhältnis und variiertem Wolframanteil konnten den strukturstabilisierenden Einfluss von Wolfram bestätigen.[Kun2003] Röntgenpulverdiffraktogramme der sprühgetrockneten und kalzinierten Mischoxide zeigen deutlich die Stabilisierung amorpher Strukturanteile mit steigendem Wolframgehalt.[Gie2006] Den Hauptteil der identifizierten Phasen stellt hexagonales  $\text{MoO}_3$ . XAS Untersuchungen an den in dieser Arbeit untersuchten Mischoxidkatalysatoren ergaben, dass in den frisch kalzinierten Proben die Metalle als  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{W}^{\text{VI}}$  vorliegen. Die Mischoxide  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  zeigen dabei ausgeprägte Redoxaktivität der Zentren Molybdän und Vanadium, während Wolfram die Oxidationsstufe nicht wechselt.[Sch2005, Kam2007]

### 3.1.2 Oberflächencharakterisierung

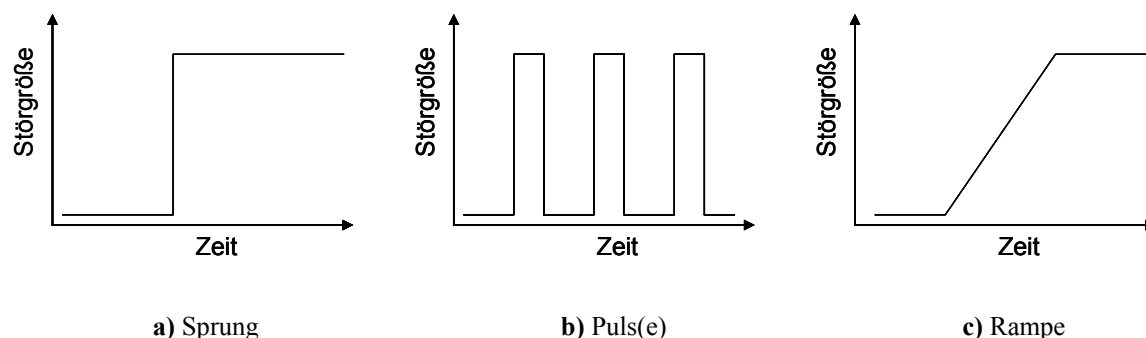
Der aktive Katalysator wird von Dieterle mit einem *Core-Shell*-Modell beschrieben. Den Kern bildet  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  als aktive Phase, das aufgrund seiner Elektronenleitfähigkeit als Elektronenreservoir und durch seine offene Struktur zu schnellen Redoxprozessen in der Lage ist sowie als Sauerstoffpuffer dient.[Die2001, Mes2006] Seine Halbleitereigenschaften sind vermutlich durch den Wechsel zwischen  $\text{V}^{\text{IV}}$ - und  $\text{V}^{\text{V}}$ -Ionen verursacht.[Occ2005] Die Schale soll aus strukturell und stöchiometrisch fehlgeordneten Metall-Sauerstoffclustern bestehen.[Die2001] Sie ist darüber hinaus stärker reduziert und erlaubt Oberflächendiffusion von Sauerstoff.[Mes2000, Ovs2002] Es hat sich auch gezeigt, dass die Rolle von Vanadium und Wolfram nicht vollständig getrennt voneinander betrachtet werden kann. Speziell die Ausbildung der oben erwähnten Defektstellen des Gittersauerstoffs an der Katalysatoroberfläche wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit dieser Promotoren maßgeblich beeinflusst.[Die2001]  $\text{V}^{\text{V}}$  bevorzugt im Gegensatz zu  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  die Koordinationszahl 5 und begünstigt damit den Sauerstoffaufbau an der Oberfläche, während das redoxstabile Wolfram gleichzeitig das

Ausmaß der Gitterdeformationen begrenzt. Insgesamt ist über die katalytisch aktive Oberfläche allerdings wenig bekannt, eine Minimierung der chemischen Komplexität demnach essentiell.

### 3.2 Transiente Versuchstechniken

Transiente Experimente haben einen hohen Stellenwert in der heterogenen Katalyse bei der Untersuchung kinetischer Fragestellungen. Sie bieten Zugang zu Informationen, die aus Messungen unter stationären Bedingungen nicht erhältlich sind. Das Feld der transienten Experimente hat sich in einer solchen Vielfalt entwickelt, dass es sinnvoll ist, den Begriff ‚transient‘ näher zu beleuchten.

Das Konzept der transienten Methoden in der heterogenen Katalyse geht auf Tamaru [Tam1964] zurück. Allgemein wird hierbei ein Reaktionssystem im stationären Zustand durch die Änderung einer oder mehrerer Größen gestört und die Antwort des Systems als Funktion der Zeit, d. h. dessen Relaxation in einen neuen Zustand, beobachtet.[Sch1990] Entsprechend dieser Definition lassen sich solche Experimente in zwei Hauptgruppen unterteilen: In der ersten wird das System durch die Störung in einen anderen stationären Zustand überführt. Zu dieser Gruppe zählen die klassischen TPD- (*temperaturprogrammierte Desorption*) und Konzentrationssprung-Experimente. Bei der zweiten Gruppe verbleibt das System während des transienten Experiments im stationären Zustand; das wird durch verschiedene Isotopenaustauschtechniken erreicht, auf die in Kapitel 4.2 detailliert eingegangen wird.



**Abb. 3-3:** Einteilung transientser Methoden nach der Störfunktion. Typische Störgrößen sind Konzentration, Druck und Temperatur.

Transiente Methoden werden weiter entsprechend der aufgeprägten Störgröße differenziert. Als Störgrößen eignen sich Druck, Temperatur oder Konzentration. Die Störfunktion kann eine Sprungfunktion, Pulsfunktion oder eine Funktion mit konstanter Steigung sein (Abb. 3-3). Konzentrations- und Druckänderungen lassen sich besonders gut in Form von Sprüngen oder Pulsen realisieren, während die Temperatur in der Regel mit einer konstanten Heizrate variiert wird.

Auch die Gaszusammensetzung spielt eine wichtige Rolle. Aus der Gaszusammensetzung während der Messung resultieren unterschiedliche Reaktionsklassen, die zu einer weiteren Einteilung der transienten Methoden führen. So wird zwischen oxidativen, reduktiven und inerten Bedingungen unterschieden. Tab. 3-1 gibt einen Überblick über die gängigsten Kombinationen von Gaszusammensetzung und Störgröße.[Sch1990]

**Tab. 3-1:** Einteilung der transienten Methoden nach dem Reaktionstyp.

<b>Reaktionstyp</b>	<b>Gasdosierung</b>	<b>Temperatur-programmiert</b>	<b>Konzentrations-programmiert</b>
Reduktion	Reduktionsmittel	<i>TPR</i>	<i>CPR</i>
Oxidation	O <sub>2</sub>	<i>TPO</i>	<i>CPO</i>
Desorption	Inertgas	<i>TPD</i>	<i>CPD</i>
Reaktion	O <sub>2</sub> und Reduktionsmittel	<i>TPRkt</i>	<i>CPRkt</i>
Oberflächenreaktion	O <sub>2</sub> oder Reduktionsmittel	<i>TPSR</i>	<i>CPSR</i>

Üblicherweise wird als Messgröße z. B. ein Massen- oder DTA-Signal oder die Konzentration von Reaktanten erfasst. Darüber hinaus bieten diverse spektroskopische Methoden, wie IR- oder Raman-Spektroskopie, ein hohes Potential, auch Änderungen am Katalysator selbst *in situ* zu analysieren.[Dro2000, Die2002, Die2002b]

Bereits aus der qualitativen Analyse lassen sich wertvolle Erkenntnisse über den Mechanismus der Reaktion gewinnen. So werden z. B. im TAP (*Temporal Analysis of Products*) -Reaktor kurzlebige Intermediate detektiert, die vom Katalysator desorbieren.[Cre1995, Gle1988] Darüber hinaus lassen sich durch Integration des Antwortsignals quantitative Aussagen über die Menge einer bestimmten auf dem Katalysator adsorbierten Spezies treffen.[Kob1974, Gle1988, Efs1994, Boa2003,

Kan2006] Um schließlich das volle Potential der transienten Versuchstechniken auszuschöpfen und Geschwindigkeitskonstanten sowie die Konzentration von Oberflächenintermediaten zu bestimmen, bedarf es zusätzlich zum Experiment einer Modellbildung, auf die in Kapitel 5 näher eingegangen wird.

Für die Verwirklichung solcher instationären Experimente ist eine geeignete Apparatur notwendig. Diese sollte in der Lage sein, konstante Massendurchflüsse mit variablen Gaszusammensetzungen zu dosieren, dem System eine Störung – etwa in Form von Konzentrationssprüngen oder konstanten Heizraten – aufzuprägen und es mit einer ausreichend hohen Zeitauflösung zu analysieren. Neben den beschriebenen apparativen Voraussetzungen sind für die Durchführung transientser Untersuchungen weitere Bedingungen essentiell. So besitzen die Betriebsparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Messungen. Damit unerwünschte Stoff- und Wärmetransportprobleme die Ergebnisse nicht signifikant beeinflussen, müssen folgende Größen optimiert sein:

- Reaktordesign
- Probenmasse und Korngröße
- Gasgeschwindigkeit und -zusammensetzung
- Heizraten
- Druck
- Verweilzeitverhalten (Reaktortechnik plus Analytik)

Allerdings sind diese Parameter durch das Zielsystem teilweise schon individuell determiniert bzw. eingeschränkt, so dass sich allgemeine Bedingungen schwer aufstellen lassen.[Fal1983]

In dieser Arbeit wurden temperatur- und konzentrationsprogrammierte Reaktionen durchgeführt.

### **3.2.1 Temperaturprogrammierte Methoden**

Im Folgenden wird zunächst auf einige Grundlagen am Beispiel der temperaturprogrammierten Reduktion und anschließend auf die hier eingesetzte

temperaturprogrammierte Reaktion näher eingegangen. Bei allen Methoden erfolgt zuerst eine Vorbehandlung des Katalysators zur Einstellung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes.

Neben physikalischen Prozessen, wie z. B. Phasenumwandlungen, lassen sich verschiedene Reaktionen – im Festkörper und mit der Gasphase – sowie Sorptionsprozesse oder Desolvationen beobachten und separieren.

### 3.2.1.1 Temperaturprogrammierte Reduktion

Bei der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) wird der Katalysator mit einem konstanten Reduktionsgasstrom umspült. Neben Wasserstoff sind alle reduktiv wirkenden Verbindungen als Sondenmoleküle geeignet. Gleichzeitig wird die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Zeit- oder temperaturlaufgelöst werden die Änderungen der Gaszusammensetzung beobachtet. Zum einen sind dabei der Eduktverbrauch und zum anderen Produktbildungen in Korrelation mit der Temperatur von Interesse.

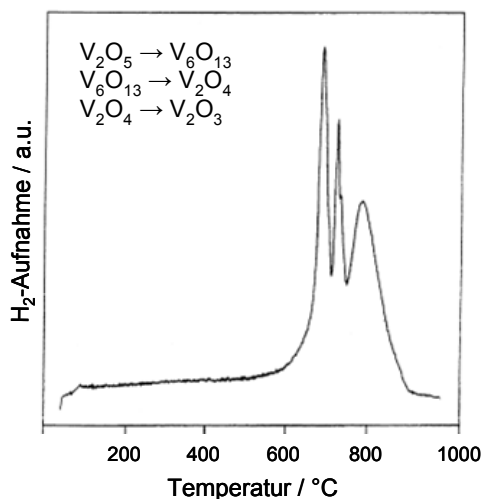


Abb. 3-4: TPR-Profil von  $V_2O_5$  unter  $H_2$ . [Cha2003]

Abb. 3-4 zeigt ein TPR-Profil von  $V_2O_5$  unter  $H_2$ . [Cha2003] Die Anzahl der beobachteten Peaks lässt dabei auf die ablaufenden chemischen Reaktionen schließen. Das Edukt wird in drei Prozessen bei verschiedenen Temperaturen verbraucht. Dabei ist die

Aktivierungsenergie der ersten Reaktion, die zum Produkt 1 ( $V_6O_{13}$ ) führt, niedriger als die, die zur Bildung der Produkte 2 ( $V_2O_4$ ) oder 3 ( $V_2O_3$ ) aufgebracht werden muss. Durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem Katalysator entsteht in diesem Beispiel Wasser. Wäre dagegen trotz  $H_2$ -Aufnahme keine Bildung flüchtiger Produkte zu registrieren, würde dies auf eine Adsorbatbildung des Edukts oder eines Folgeprodukts hindeuten.

Die Bestimmung von Aktivierungsenergien aus solchen Messungen gelingt analog dem klassischen Arrhenius-Plot über Variation der Heizraten.[Wim1986] Mit Hilfe einer mathematischen Modellierung der TPR-Profile kann darüber hinaus von der Form der beobachteten Peaks auf verschiedene mögliche Festkörperreduktionsmodelle geschlossen werden. Zu den wichtigsten dieser Modelle zählen das Zerfallsmodell, das Volumenkontraktionsmodell und das Keimbildungsmodell. Die Basis stellt die Abhängigkeit des Reduktionsgrads  $\alpha$  von der Temperatur  $T$  und der Heizrate  $\beta$  dar:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k'(T) \cdot f(\alpha) \quad 3-1$$

In  $k'(T)$  ist die intrinsische Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  mit den Konzentrationen der gasförmigen Reaktanten zusammengefasst – unter der Annahme, dass sich letztere über die Reaktion nicht signifikant ändern. Eine Gegenüberstellung der genannten Reduktionsmodelle findet sich in Tab. 3-2.

**Tab. 3-2:** typische Reduktionsmodelle und der entsprechende Verlauf der Reduktion.[Wim1986, Mou1993]

Reduktionsmodell	$f(\alpha)$	Schematischer Verlauf
Zerfallsmodell	$1 - \alpha$	
3-dim. Volumenkontraktion (Phasengrenzflächenkontraktion)	$(1 - \alpha)^{2/3}$	
3-dim. Keimbildungsmodell	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	

Beim Zerfallsmodell ist die Reduktionsgeschwindigkeit direkt proportional zu den oxidationsaktiven Zentren ( $1-\alpha$ ). Das Modell ist typisch für einen Schalenkatalysator, dessen oxidationsaktive Zentren (weiß) ausschließlich an der Oberfläche vorliegen; reduzierte Zentren sind in der schematischen Skizze grau dargestellt. Für das Volumenkontraktionsmodell ist die oxidationsaktive Volumenphase weiß, die reduzierte Volumenphase grau skizziert; dieses Modell gilt für eine schnell verlaufende Reduktion, bei der sich eine mit dem Reduktionsgrad wachsende reduzierte Schicht an der Oberfläche bildet. Im Gegensatz dazu ist das Keimbildungsmodell typisch für langsame Reduktionen, deren Verlauf durch gebildete Keime autokatalysiert wird.[Mou1993]

### 3.2.1.2 Temperaturprogrammierte Reaktion

Bei der temperaturprogrammierten Reaktion (TPRkt) wird der Katalysator nach einer Vorbehandlung dem Reaktionsgas ausgesetzt.[Fal1983] Es werden also sowohl oxidierende als auch reduzierende Reaktanten zudosiert. Die Temperatur im Reaktor wird mit einer konstanten Heizrate erhöht. Aus dem temperaturabhängigen Konzentrationsverlauf können die reaktionstechnischen Kenngrößen Selektivität, Umsatz und Ausbeute berechnet und z. B. verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihrer Performance verglichen werden. Außerdem lässt sich auf diese Weise der für die Katalyse einer bestimmten Reaktion interessante Temperaturbereich ermitteln oder zumindest eingrenzen. Der in dieser Arbeit verwendete Versuchsablauf wird detailliert in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Zwar wird durch die TPRkt keine Separation der einzelnen Reaktionsschritte wie durch die TPO oder TPR erreicht, Vorteile der TPRkt sind aber eine dem technischen Prozess ähnliche Zusammensetzung der Gasphase und ein Reduktionsgrad des Katalysators, der im interessierenden Temperaturbereich ebenfalls den technischen Bedingungen nahe kommt. Darüber hinaus ist die Verkokung des Katalysators, die bei Verwendung kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel auftritt, minimiert.

### 3.2.2 Konzentrationsprogrammierte Methoden

Konzentrationsprungexperimente mit Messung der Übergangsantwort zählen zu den am häufigsten eingesetzten transienten Methoden. Die sprunghafte Änderung der

Eingangskonzentration führt zu einer Separation von Einzelschritten wie Adsorption, Reaktion und Desorption, da diese nicht mehr gleich schnell ablaufen.[Gar2000] Kobayashi und Kobayashi haben charakteristische Sprungantworten verschiedener Reaktionsmechanismen berechnet und eine Unterteilung in charakteristische Grundtypen vorgenommen, wobei nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unterschieden wird.[Kob1974] Die Konzentrationsprogrammierten Methoden werden analog den TP-Methoden klassifiziert, wie in Tab. 3-1 bereits angedeutet. Der Katalysator wird zunächst vorbehandelt und die Temperatur während der Messung konstant gehalten. Die Betrachtung von Konzentrationsänderungen steht vertretungsweise für alle zu analysierenden Größen.

Da Pulsfolgen nur konsekutive Sprünge mit definierter Dauer darstellen, werden diese hier nicht extra aufgeführt. Als zusätzlicher Parameter ergibt sich bei ihnen jedoch, dass abwechselnd verschiedene Gasarten bei den einzelnen Pulsen verwendet werden können. Variationen der Pulslänge und des Pulsabstands liefern wichtige Hinweise auf die Dynamik verschiedener mechanistischer Schritte während der katalytischen Umsetzung [Boe1999].

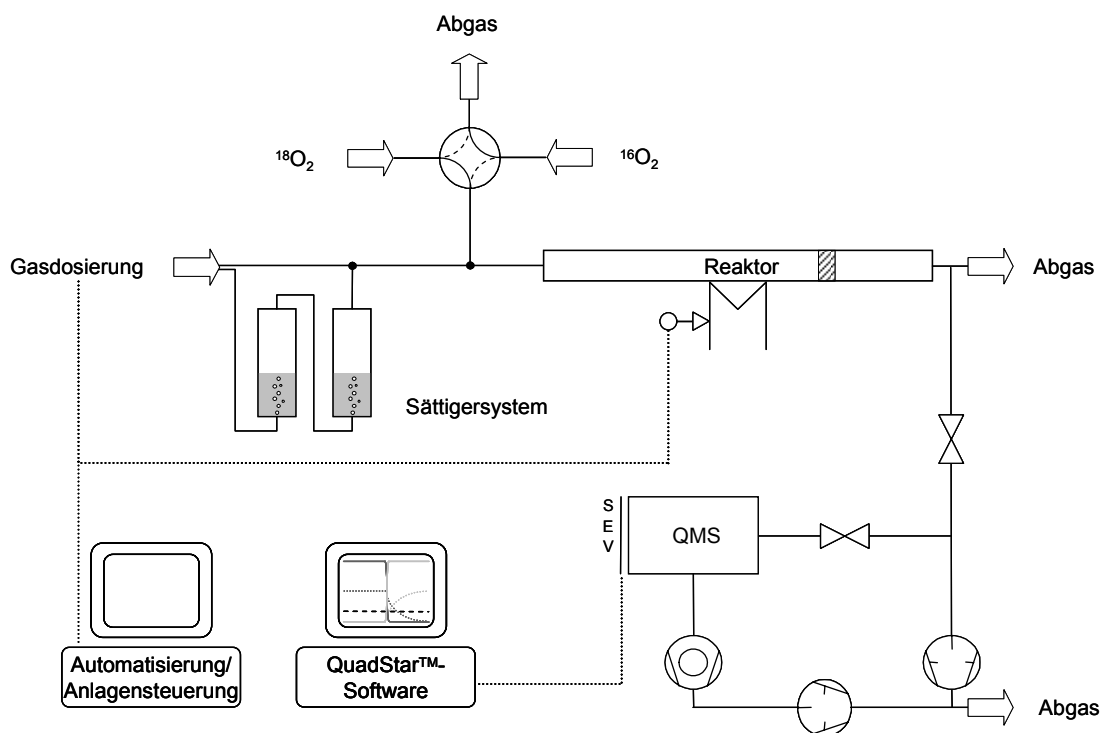
Die sogenannte SSITKA, eine spezielle Konzentrationssprungmethode unter Einsatz von Isotopen, wird in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben.

### **3.3 Experimentelles**

#### ***3.3.1 Anlage für transiente Messungen***

Für die Durchführung der instationären Experimente wurde eine Mikroreaktions-Apparatur verwendet, die bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist.[Boe1997, Feh2000, Kun2003, Ott2004, Boe1999] Die wesentlichen Bestandteile der Anlage – eine flexible Gasdosiereinheit, der Reaktor und die Analytik – werden im Folgenden beschrieben. Abb. 3-5 zeigt eine schematische Skizze der Versuchsanordnung.





**Abb. 3-5:** Schematische Darstellung der automatisierten Anlage für instationäre Messungen.

Die Gasdosierung erfolgt über die Kombination von sechs Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst) mit einer Vielzahl von Dreiwegehähnen, Ventilen und Absperrorganen; über zweistufige Sättigerbatterien können flüssige Substanzen in einem Trägergasstrom angereichert werden. Durch Variation der Kopftemperatur im Sättiger, des durch den Sättiger geleiteten Inertgasstroms und des hinter dem Sättiger zugemischten Inertgasstroms kann die Konzentration der Flüssigkomponente in einem weiten Bereich variiert werden. Die Berechnung der erforderlichen Gasströme findet sich im Anhang (Kapitel 7.1). Grundlegend für die Isotopenaustauschexperimente ist ein schnelles Umschalten zwischen den Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  unter Erhalt eines konstanten Sauerstoffvolumenstroms. Zwischen den von zwei separaten Massendurchflussreglern dosierten Sauerstoffisotopen kann mit einem Vierwegehahn hin- und hergeschaltet werden. Die Zumischung von Acrolein und Trägergas erfolgt in einem T-Stück direkt vor dem Reaktor.

Als Reaktor dient ein U-förmiges Quarzglasrohr mit 4 mm Innendurchmesser, in dem der Katalysator zwischen Quarzwolle-Stopfen fixiert wird. Ein Thermoelement in der Katalysatorschüttung erlaubt in Kombination mit einem zweiten in einer

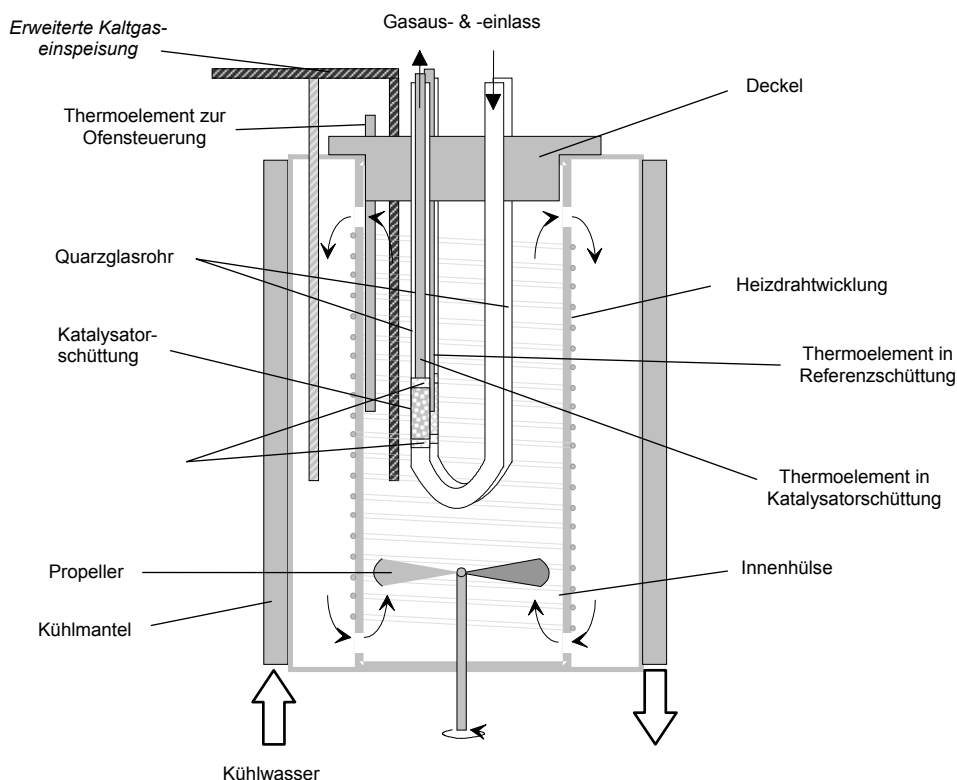
Referenzschüttung (Aluminiumoxid) platzierten Thermoelement die Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion. Die Reaktortemperatur wird mit einem elektrisch beheizten Ofen, der auch konstante Heizraten ermöglicht, geregelt (Abb. 3-6). Die Temperierung erfolgt indirekt über eine von einem Heizdraht umwickelte Keramikhülse. Ein elektrisch angetriebener Propeller erhöht die Luftzirkulation im Ofenraum. Dadurch wird der Temperaturgradient minimiert, und Temperaturen bis 600 °C mit Heizraten bis zu 100 K min<sup>-1</sup> werden ermöglicht. Am Reaktorausgang wird durch eine Quarzglas-Kapillare ein Teilstrom der Gase abgezweigt und gelangt in ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse.

Die Automatisierung der Anlage wird durch die Verwendung verschiedener Mess-, Steuer- und Regelkomponenten und eines Personalcomputers realisiert, die über einen externen AD/DA-Wandler mit RS232-Schnittstelle kommunizieren. Die Steuerung der pneumatischen Sechswegventile, der Magnetventile, des Ofens, der Begleitheizungen und der Massendurchflussregler sowie deren ständige Online-Überwachung inklusive der Darstellung von Soll- und/oder Istwerten erfolgen über ein Programm, basierend auf der Mess- und Datenerfassungssoftware Visual Designer<sup>®</sup>. Hierbei lassen sich verschiedene Versuchsabläufe beliebig konfigurieren und miteinander kombinieren. Sicherheitsrelevante Schaltungen, wie z. B. federbelastete Überströmventile zum Schutz der Glassättiger und Sicherheitsfeatures für Strom- oder Kühlwasserausfall, komplettieren die Automatisierung.

Die bestehende Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit modifiziert; auf die wichtigsten Änderungen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

#### 3.3.1.1 Weiterentwicklung der Kühlung

Die Kühlung des Reaktorofens erfolgt mit VE-Wasser, das von einer Kreiselpumpe aus einem seinerseits über eine eingebaute Kühlschlange mit Brauchwasser gekühlten Pufferbehälter durch den Kühlmantel gefördert wird. Dieser zweistufige Aufbau ist notwendig, da der Ofen Temperaturen von bis zu 600 °C erreicht. Dazu wird der Primärkühlkreislauf über ein Magnetventil am höchsten Punkt belüftet und läuft leer. Der Einsatz von destilliertem Wasser verhindert Kalkablagerungen.



**Abb. 3-6:** Schematische Darstellung des Ofenaufbaus mit Reaktor und Kühlung.

Zur Verkürzung der Abkühlzeiten ist – wie in Abb. 3-6 angedeutet – die bereits in die Anlagensteuerung integrierte Druckluftkühlung des Mantels um eine Lufteinspeisung in den Ofeninnenraum ergänzt worden. Die so verbesserte Aktivkühlung ermöglicht Kühlzeiten von unter 40 min ( $500 \rightarrow 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ohne dass – wie vorher nötig – dazu der Ofen geöffnet werden muss. Das ermöglicht den vollautomatisierten Messablauf der zyklischen TP-Experimente.

### 3.3.1.2 Erweiterung der Sicherheitseinrichtungen

Die Sicherheitseinrichtungen der Anlage wurden um einen Übertemperaturschutz des Ofens erweitert. Von der Anlagensteuerung unabhängig übermittelt ein zusätzliches Thermoelement im Ofenraum die aktuelle Temperatur an einen Grenzwertschalter. Zum Auslesen der Temperatur und für die Festlegung eines oberen Grenzwertes kommt der elektronische Microstat ecoTRON M der Fa. Jumo zum Einsatz. Bei Übertretung des vorgegebenen Grenzwertes werden vor allem der Ofen und die Begleitheizungen der

Gasleitungen stromlos geschaltet. Einige Teile der Anlage, deren Betrieb aus sicherheitsrelevanten Gründen nicht unterbrochen werden sollte, sind von dieser Sicherheitsabschaltung ausgenommen. Dazu gehören die Kryostaten zur Kühlung der leicht flüchtigen Flüssigkeiten, wie z. B. Acrolein.

### 3.3.1.3 Implementierung eines Online-Massenspektrometers

Für die zeitaufgelöste Quantifizierung der Reaktanten stand anfangs ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMG 511 der Fa. Balzers zur Verfügung. Das Gerät ist für die Elektronenionisation mit einer Re-Kathode als Filament ausgerüstet, die ionisierten Teilchen werden mittels eines SEV-Detektors registriert. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Kunert und Ott.[Kun2003, Ott2004] Das Gerät musste während der experimentellen Phase ersetzt werden. Für die quantitative Analyse wurde das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) GAM 400 der Fa. InProcess in die Anlage integriert. Die meisten Messungen – soweit nicht anders gekennzeichnet – wurden mit diesem Gerät durchgeführt, das im Folgenden beschrieben ist.

Das Gaseinlasssystem des Massenspektrometers wird möglichst dicht hinter dem Reaktorausgang über ein T-Stück an die Abgasleitung angeschlossen, um das Volumen der Gasleitung zu minimieren und so eine kurze Verweilzeit zwischen Reaktionszone und dem Detektor des Massenspektrometers zu erreichen. Die Reduzierung des Einlassdrucks des Probengases (ca. 1 bar) auf den Arbeitsdruck des Quadrupol-Analysators ( $< 5 \times 10^{-6}$  mbar) erfolgt über mehrere Druckstufen, um das Gasgemisch entmischungsfrei in die Ionenquelle des Massenspektrometers zu überführen. Durch eine Quarzglas-Kapillare wird das Gas laminar von der Hochdruckseite in ein kleines Volumen eingelassen, von dem es wiederum über ein gedrosseltes Pumpsystem laminar abgesaugt wird. Sämtliche Gasleitungen, die Kapillare, Blenden und Ventile in der Hochdruckstufe werden beheizt, um Kondensationseffekte zu minimieren.

Zur Ansteuerung des Quadrupol-Analysators werden verschiedene elektronische Baugruppen benötigt, die im Steuergerät des GAM 400 untergebracht und über ein internes Bussystem miteinander verbunden sind. Die wichtigsten funktionalen Baugruppen sind:

- Quadrupol Controller zur Ansteuerung des Massenscans und zur Aufbereitung des Messsignals
- interner Daten- und Parameterspeicher und Rechner-Interface zur Daten- und Parameterübergabe
- Spannungsversorgung für die Ionenquelle
- Spannungsversorgung für den SEV
- Baugruppen für die digitale und analoge Ausgabe der Messsignale (DO, AO)
- Baugruppen für die digitale und analoge Eingabe externer Signale (DI, AI)

#### 3.3.1.4 Datenerfassung

Über den Analogeingang (AI) wird die Temperatur der Katalysatorschüttung erfasst und kann zusammen mit den detektierten Massensignalen an einen Rechner (PC) übermittelt werden. Die Kommunikation mit dem Rechner und der dort installierten QuadStar<sup>TM</sup> Software erfolgt wiederum über eine RS232-Schnittstelle.

Beim Start einer Messung werden zuerst die aktualisierten Steuerparameter, u. a. die zu verwendenden Kalibrierfaktoren, vom Rechner an das Steuergerät übergeben. Dieser Parametersatz wird intern im Steuergerät gespeichert und die jeweilige Messung ausgeführt. Die Daten des Messsignals werden im internen Speicher des Steuergeräts zwischengespeichert und kontinuierlich an den Rechner übermittelt. Der Rechner dient zur Visualisierung und Speicherung der Ergebnisse sowie zu deren nachträglicher Verarbeitung. Abgespeicherte Messdaten können in das ASCII-Format konvertiert und so in anderen Auswerteprogrammen weiterverarbeitet werden.

Für transiente Experimente ist die Minimierung des Zeitbedarfs einer Analyse von großer Bedeutung. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Spektren ist allerdings eine Akkumulation möglichst vieler Spektren nötig. Hier gilt es also einen geeigneten Kompromiss zu wählen. In diesem Fall wurde eine Zykluszeit von etwa 1 s erreicht.

Statt den kompletten Massenbereich abzutasten, werden nur die Konzentrationen der interessierenden Massen mittels einer Kalibriermatrix mit maximal 64×64 Elementen

bestimmt. Eine der selektierten Massen gibt die Intensität des internen Standards (Argon) wieder. Die gemessenen Massenspektren werden entsprechend der vorherigen Kalibrierung von der Datenerfassungs-Software direkt in die Volumenanteile der Komponenten im Abgasstrom umgerechnet. So können sie zeit- und temperaturlaufgelöst dargestellt und gespeichert werden.

#### 3.3.1.5 Kalibrierung des Massenspektrometers

Für exakte quantitative Messungen ist es notwendig, dass immer auf dem Peakmaximum gemessen wird. Hierzu wird eine Kalibrierung der Massenskala durchgeführt, die eventuelle Abweichungen der Massenskala im Bereich von  $\pm 0,5$  u vom nominellen Wert korrigiert. Bei der Analyse von Gasmischungen über Massenspektrometrie ist zu beachten, dass Molekül- oder Fragmentionen unterschiedlicher Komponenten die – im Rahmen der Fehlergrenzen – gleiche Massenzahl (bzw.  $m/z$ ) besitzen können. Dennoch lassen sich die Komponenten einer Gasmischung zuverlässig quantifizieren, indem die Intensitätsbeiträge einzelner Komponenten zu einem Peak mit Hilfe empirisch ermittelter Faktoren rechnerisch getrennt werden.

Eine Basislinienkorrektur bestimmt den Untergrund, der durch elektronisches Rauschen und das in jeder Analysenkammer vorhandene Restgas verursacht wird. Um Nullpunktsfehler des Messverstärkers bei verschiedenen Bedingungen zu eliminieren, kann der Ionenstrom auf einer Masse gemessen werden, für die keine Intensität erwartet wird (Standard:  $m/z = 5,5$ ). Der Offsetwert  $I_0$  wird gespeichert. Die Messung des Restgases erfolgt vor der eigentlichen Analyse mit Hilfe eines hochreinen Nullgases. Diese Leckage-Beiträge sind in Abb. 3-7 als  $I_L$  dargestellt. Die Werte der Untergrundmessung werden ebenfalls gespeichert und bei den nachfolgenden Messungen von den gemessenen Ionenströmen subtrahiert.

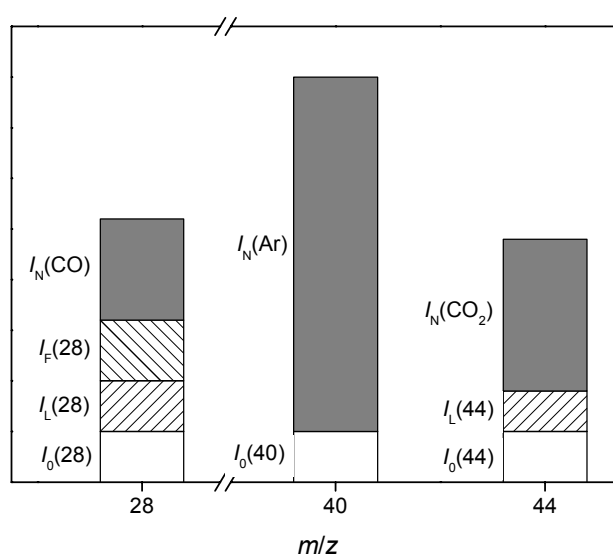
Für die quantitative Gasanalyse müssen aus den gemessenen Ionenströmen die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten ermittelt werden. Dafür werden die gemessenen Ionenströme einer Lösungsmatrix zugeführt und über Kalibrierfaktoren die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des zu analysierenden Gasgemischs ermittelt. Die relativen Empfindlichkeiten des Massenspektrometers für die einzelnen

Gaskomponenten werden in separaten Messungen unter Dosierung des jeweiligen Kalibrierstandards (mit bekanntem Volumenanteil  $\phi$  der entsprechenden Komponente) bestimmt und als Kalibrierfaktoren in einer Bibliothek abgelegt. Für jede Komponente, auf die in einer Kalibriermatrix Bezug genommen wird, müssen in dieser Bibliothek die Kalibrierfaktoren und ihre zugehörigen Massenzahlen gespeichert sein. Die Kalibrierfaktoren sind wie folgt definiert:

$$\text{Konzentration} = \frac{\text{Intensität}}{\text{Intensität des Standards} \cdot \text{Kalibrierfaktor}} \quad 3-2$$

Kalibrierfaktoren können für jedes Fragmentation einer Komponente bestimmt werden. Je mehr Massenzahlen für eine Komponente erfasst werden, umso genauer ist in der Regel die Konzentrationsbestimmung. Die Anzahl der Kalibrierfaktoren ist dabei auf 24 je Komponente begrenzt. In Abb. 3-7 ist der Argon-Peak bei  $m/z = 40$  gezeigt. Argon wird als interner Standard verwendet, d. h. sein Kalibrierfaktor wird gleich 1 gesetzt und alle weiteren Kalibrierfaktoren auf diesen Wert bezogen. Das ermöglicht den Aufbau einer in sich konsistenten Kalibrierfaktorenbibliothek und eliminiert Intensitätsschwankungen, die z. B. durch Änderung des Drucks im Rezipienten auftreten.

Die Vorgehensweise wird im Folgenden vereinfacht anhand eines Beispiels erläutert: Abb. 3-7 zeigt schematisch das Massenspektrum bei der Bestimmung von CO neben CO<sub>2</sub>.



**Abb. 3-7:** Intensitätsanteile der einzelnen Massenpeaks bei der Bestimmung von CO neben CO<sub>2</sub> in Argon, Index N steht für die Nettointensität,  $I_F$ ,  $I_L$  und  $I_0$  entsprechen den Intensitäten der Fragmente höhermolekularer Komponenten, der Leckage-Intensität und der Intensität der Basislinie.

Entsprechend der vorangegangenen Kalibriermessungen kann die durch  $\text{CO}_2$  erzeugte Nettointensität ( $I_N$ ) auf der Masse 44 aus der Gesamtintensität ( $I_G$ ) errechnet werden:

$$I_N(\text{CO}_2) = I_G(44) - I_L(44) - I_0 \quad 3-3$$

Daraus folgt in Relation zum internen Standard und mit dem Kalibrierfaktor  $k(\text{CO}_2)$  die Berechnung des Volumenanteils:

$$\phi(\text{CO}_2) = \frac{I_G(44) - I_L(44) - I_0}{(I_G(40) - I_0) \cdot k(\text{CO}_2)} \quad 3-4$$

Im Fall des CO kommt zu den genannten Intensitätsbeiträgen die des Fragments von  $\text{CO}_2$  auf der Masse 28 hinzu ( $I_F(28)$ ). Dieser Beitrag ist proportional zur Intensität  $I_N(\text{CO}_2)$ :

$$I_F(28) = k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2), \quad 3-5$$

was die Korrektur über einen konstanten Faktor ermöglicht. Für die Netto-Intensität des Kohlenmonoxids folgt:

$$I_N(\text{CO}) = I_G(28) - I_L(28) - I_0 - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2) \quad 3-6$$

und damit

$$\phi(\text{CO}) = \frac{I_G(28) - I_L(28) - I_0 - k_F^{28/44} \cdot I_N(\text{CO}_2)}{(I_G(40) - I_0) \cdot k(\text{CO})}. \quad 3-7$$

Analog werden die Fragmente anderer Komponenten aus der CO-Intensität herausgerechnet. Die resultierende Netto-Intensität dient wiederum als Bezugsgröße für die Fragmentbereinigung bei kleineren  $m/z$ .

Die gemessenen Massenspektren werden von der Datenerfassungs-Software direkt in die Volumenanteile von bis zu 64 Komponenten umgerechnet. Dazu werden jeweils die Intensitäten der charakteristischen Peaks von Fremdbeiträgen bereinigt, zur Intensität



eines internen Standards (Ar) in Relation gesetzt und durch dem empirisch ermittelten Kalibrierfaktor dividiert.

Die Matrix ermöglicht es, für jede in der Messaufgabe enthaltene Gaskomponente und Massenzahl einen Kalibrierfaktor zu definieren. Anschließend ist das resultierende Gleichungssystem mit einem geeigneten Verfahren aufzulösen. Zur Lösung des Gleichungssystems wird in der Software Quadstar<sup>TM</sup> das Eliminationsverfahren nach Givens angewendet. Bei diesem Verfahren wird das gegebene lineare Gleichungssystem in ein äquivalentes mit einer Dreiecksmatrix als Koeffizientenmatrix überführt, das sich durch Rückwärtseinsetzen einfach auflösen lässt. Das Verfahren nach Givens erlaubt auch die Lösung überbestimmter Gleichungssysteme, die mehr Gleichungen als „Unbekannte“ enthalten, also mehr gemessene Ionenströme als gesuchte Konzentrationen. Zur Lösung solcher Gleichungen wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt.[Qua2003]

Das Massenspektrometer wurde auf die Komponenten Acrylsäure, Acrolein, Kohlendioxid, Sauerstoff ( $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$ ), Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser kalibriert. Für die in Kapitel 4 folgende SSITKA erhöht sich die Anzahl der aufzuzeichnenden Volumenanteile aufgrund der verschiedenen Isotopomere auf 16. Bei der Berechnung der Volumenanteile isotonenmarkierter Spezies, für die kein Kalibrierstandard vorhanden ist, werden die Kalibrierfaktoren und Fragmentintensitäten der unmarkierten Komponenten übernommen, da ein Isotopeneffekt zu keiner Zeit beobachtet wurde.

### **3.3.2 *Eingesetzte Materialien***

In den kinetischen Untersuchungen der Partialoxidation von Acrolein werden Mischoxide auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram als Modellkatalysatoren eingesetzt. Bei den analysierten Systemen handelt es sich um pulverförmige Vollkatalysatoren. Erforscht werden die reinen Oxide von Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie Katalysatoren, die Molybdän und Vanadium im Verhältnis 4:1 enthalten. Der Wolframanteil  $c$  variiert in diesen Mischoxiden entsprechend den in Tab. 3-3 aufgeführten Summenformeln  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  zwischen 0 und 5.

Tab. 3-3: Summenformeln der untersuchten Mischoxidkatalysatoren.

reine Oxide	Mischoxide	
MoO <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>x</sub>
VO <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>x</sub>
WO <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>4</sub> O <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>5</sub> O <sub>x</sub>
	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1,5</sub> O <sub>x</sub>	

Die Modellkatalysatoren wurden nach einer von Kunert entwickelten Methode präpariert.[Kun2003] Dazu werden die Ammoniumsalze der entsprechenden Metalle – Ammoniumheptamolybdat (Fluka), Ammoniummetavanadat (Fluka), Ammoniummetawolframat (Fluka) – im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in Wasser gelöst (250 mL pro 10 g Feststoff) und anschließend mit Salpetersäure der pH-Wert 5 eingestellt. Die so erhaltene Precursorlösung wird mit einem definierten Volumenstrom ( $\dot{V} = 12 \text{ mL min}^{-1}$ ) in den Sprühtrockner gefördert und in einer Zweistoffdüse mit Druckluft ( $p = 6 \text{ bar}$ ) zerstäubt. Das Aerosol wird im Trockenturm mit Heißluft ( $T = 265 \text{ °C}$ ) getrocknet und der pulverförmige Precursor in einem Zyklon gesammelt.

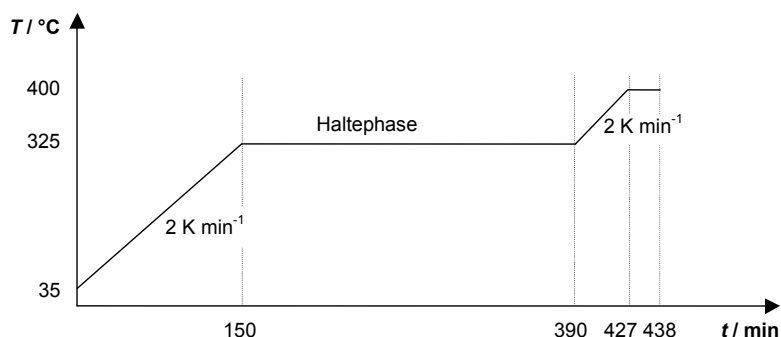


Abb. 3-8: Temperaturprogramm der Kalzinierung.

Der trockene Precursor wird einer mehrstündigen Kalzinierung in Stickstoff unterzogen und so zum Mischoxid zersetzt. Das Kalzinierprogramm wurde von Kunert semiempirisch optimiert.[Kun2003] Der Precursor (ca. 10 g) wird während des gesamten Kalziniervorgangs von Stickstoff ( $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ) durchströmt. Nach einer Spülphase (30 min, 35 °C) zur Entfernung des Luftsauerstoffs wird die Probe mit einer konstanten Heizrate ( $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ ) auf 325 °C erwärmt. Auf die sich anschließende Haltephase (240 min, 325 °C) folgt eine zweite Temperaturrampe ( $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ ) auf 400 °C.

Abschließend wird die Temperatur für 70 min bei 400 °C konstant gehalten, bevor auf RT gekühlt wird. Das Temperaturprogramm ist in Abb. 3-8 gezeigt.

Für die TP-Reaktionsmessungen werden über Molsieb (4 Å, 4 bis 8 Mesh, Acros) getrocknetes Acrolein (BASF) und Sauerstoff (4.5, Messer Griesheim) eingesetzt. Als Trägergas wird Argon (5.0, Messer Griesheim) verwendet. Das Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}_2$  (Isotec) für die Isotopenaustauschexperimente liegt in einer Reinheit von > 99 % vor. Für die Kalibrierung des MS werden außerdem Acrylsäure (stabilisiert 99,5 %, Acros), CO (2.5, Messer Griesheim), CO<sub>2</sub> (4.5, Linde), Wasserstoff (5.0, Messer Griesheim) und Wasser (monodest., TU Darmstadt) eingesetzt.

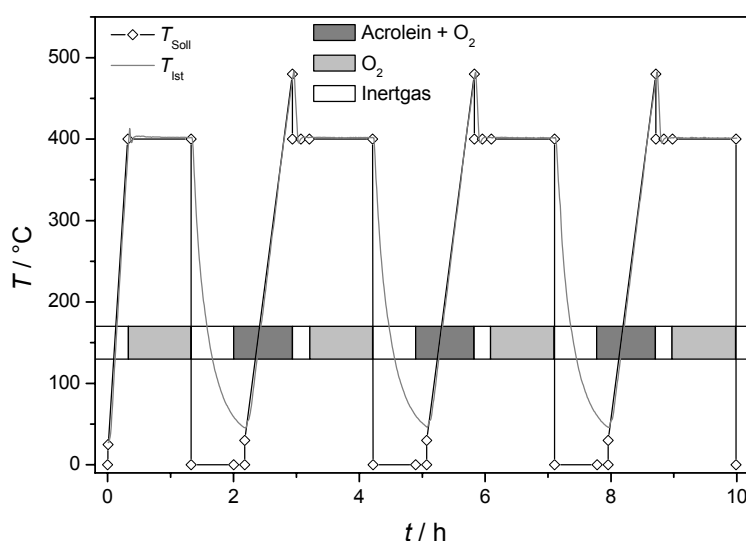
### 3.3.3 *Ablauf der transienten Experimente*

Mit den temperaturprogrammierten Messungen am Mikroreaktor wird die Performance verschiedener Mischoxidkatalysatoren in der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure analysiert. Aus den Konzentrationsverläufen werden die reaktionstechnischen Größen Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Durch die mehrfache Wiederholung des Reaktionszyklus wird auch die Desaktivierung der Katalysatoren untersucht.

Der dosierte Volumenstrom beträgt, soweit nicht anders ausgewiesen, 20 mL min<sup>-1</sup>. Die Temperatur wird zwischen 20 und 480 °C variiert. Als Spülgas und als Inertgas wird stets Argon verwendet. Gegenüber Stickstoff bietet die Verwendung von Argon den Vorteil, dass auch Kohlenmonoxid massenspektrometrisch detektiert werden kann. Vor Beginn einer Messung werden jeweils ca. 50 mg der frisch kalzinierten Katalysatoren, wie sie in Kapitel 3.3.2 beschrieben sind, in einem Quarzglasreaktor zwischen Quarzglaswolle fixiert.

Die Prozedur der Messungen lässt sich grob in zwei Abschnitte gliedern – die Vorbehandlung und die drei Reaktionszyklen – die aus einer Reihe einzelner Programmsequenzen aufgebaut sind. Das Temperaturprogramm ist in Abb. 3-9 schematisch dargestellt.

Mit der oxidativen Vorbehandlung wird der kalzinierte Katalysator in einen reproduzierbaren Ausgangszustand versetzt. Dazu wird die Probe nach einer kurzen Spülphase bei Zimmertemperatur (RT) unter Ar mit definierter Heizrate ( $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ ) auf  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur 60 min mit  $10 \text{ } (\text{L L}^{-1})$  Sauerstoff in Argon behandelt. Unter Ar wird die Probe schließlich in 40 min auf RT abgekühlt.



**Abb. 3-9:** Temperaturprogramm und Feed-Zusammensetzung der TP-Reaktion; Wechsel in der Programmsequenz sind durch Rauten ( $\diamond$ ) angedeutet. Der Programmablauf erfolgt nach dem Start vollautomatisiert. Die Konzentrationen der Reaktanten werden über den gesamten Zeitbereich aufgezeichnet.

An eine zehnminütige Vorlaufphase, während der der Reaktor mit Reaktionsgas ( $5 \text{ } (\text{L L}^{-1})$  Acrolein und  $10 \text{ } (\text{L L}^{-1})$  Sauerstoff in Argon) gespült wird, schließt sich die temperaturprogrammierte Reaktion an. Die Acroleinsättiger werden hierzu mit den entsprechend Kapitel 7.1 errechneten Volumenströmen an Argon betrieben. Die Probe wird unter der zuvor eingestellten Reaktionsgasmischung mit definierter Heizrate ( $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) auf  $480 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Vor der Reoxidation wird der Katalysator unter Argon innerhalb von 15 min auf  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Um den Katalysator wieder in den Ausgangszustand zu versetzen, wird er 60 min bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $10 \text{ } (\text{L L}^{-1})$  Sauerstoff in Argon reoxidiert. Abschließend wird die Probe unter Argon in 40 min auf RT abgekühlt.

Der Zyklus TPRkt-Reoxidation-Kühlen wird zweimal wiederholt, so können neben dem für die Performance optimalen Temperaturbereich auch das Einfahrverhalten und die Stabilität der Katalysatoren charakterisiert werden.

### 3.4 Bilanzierung der TP-Reaktionen

#### 3.4.1 Selektivitäten und Umsätze

Die TP-Reaktionsmessungen werden über die Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute bilanziert. Die Auswertung der instationären Messungen basiert hier allerdings auf den am Reaktorausgang gemessenen Volumenanteilen der Reaktanten statt auf Stoffmengen oder Stoffmengenströmen. Daher müssen die von den Stöchiometrien der beteiligten Reaktionen abhängigen Volumenänderungen berücksichtigt werden. Entscheidend für die Änderung des Volumenstroms zwischen Reaktoreingang und -ausgang sind die Bruttoreaktionen der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

Die Entstehung des Selektivoxidaionsprodukts Acrylsäure aus Acrolein verringert den Stoffmengenstrom um 1 mol pro 2 mol Produkt.



Die Totaloxidation erfolgt unter Erhöhung des Molenstroms um 1 mol pro 6 mol entstandenem  $\text{CO}_2$  und 2 mol pro 3 mol entstandenem CO.



Für den Gesamtstoffmengenstrom am Reaktorausgang gilt:

$$\dot{n} = \dot{n}_0 - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{\text{Acs}} - \dot{n}_{0,\text{Acs}}) + \frac{1}{6} \cdot (\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{0,\text{CO}_2}) + \frac{2}{3} \cdot (\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{0,\text{CO}}) \quad 3-11$$

Mit dem idealen Gasgesetz:

$$\dot{n} = \frac{p \cdot \dot{V}}{R \cdot T} \quad 3-12$$

resultiert

$$\dot{V} = \dot{V}_0 - \frac{1}{2} \cdot (\dot{V}_{\text{Acs}} - \dot{V}_{0,\text{Acs}}) + \frac{1}{6} \cdot (\dot{V}_{\text{CO}_2} - \dot{V}_{0,\text{CO}_2}) + \frac{2}{3} \cdot (\dot{V}_{\text{CO}} - \dot{V}_{0,\text{CO}}). \quad 3-13$$

Nach Umformung lässt sich der Volumenstrom am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Volumenanteile  $\varphi$  gebildeter Produkte beschreiben:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 + \dot{V} \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{Acs}} + \frac{1}{6} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + \frac{2}{3} \cdot \varphi_{\text{CO}}\right) - \dot{V}_0 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \varphi_{0,\text{Acs}} + \frac{1}{6} \cdot \varphi_{0,\text{CO}_2} + \frac{2}{3} \cdot \varphi_{0,\text{CO}}\right) \quad 3-14$$

Durch Auflösen nach  $\dot{V} / \dot{V}_0$  ergibt sich schließlich der Volumenkorrekturfaktor  $F$ :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}_0} = F = \frac{\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{0,\text{Acs}} - \frac{1}{6} \cdot \varphi_{0,\text{CO}_2} - \frac{2}{3} \cdot \varphi_{0,\text{CO}}\right)}{\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{Acs}} - \frac{1}{6} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} - \frac{2}{3} \cdot \varphi_{\text{CO}}\right)} \quad 3-15$$

Für die Berechnung des Umsatzes an Acrolein, der Selektivität zu Acrylsäure und der Acrylsäure-Ausbeute werden die im Ausgangsstrom gemessenen Volumenanteile um den Volumenkorrekturfaktor  $F$  ergänzt:

$$U_{\text{Acr}} = 1 - \frac{\varphi_{\text{Acr}} \cdot F}{\varphi_{0,\text{Acr}}} \quad 3-16$$

$$S_{\text{Acs}} = \frac{\varphi_{\text{Acs}} \cdot F - \varphi_{0,\text{Acs}}}{\varphi_{0,\text{Acr}} - \varphi_{\text{Acr}} \cdot F} \quad 3-17$$

$$A_{\text{Acs}} = U_{\text{Acr}} \cdot S_{\text{Acs}} \quad 3-18$$

### 3.4.2 Elementbilanzen

Elementbilanzen eignen sich, um die Qualität der Messungen zu überprüfen und Fehlinterpretationen bzgl. des zugrunde gelegten Reaktionsschemas zu vermeiden. Grundlage für eine Elementbilanz ist das Atomerhaltungsgesetz. Danach sollten für jedes chemische Element (E) die Stoffmengenströme am Ein- und Ausgang eines kontinuierlich durchströmten Reaktors gleich groß sein:

$$\dot{n}_{0,E} = \dot{n}_E \quad 3-19$$

Streng genommen gilt dies aber nur für stationäre Zustände. Sorptionen innerhalb der Katalysatorschüttung würden sich beispielsweise in temporären Abweichungen von Gl. 3-19 widerspiegeln. In dieser Arbeit wurden Reaktionen untersucht, die nur Reaktanten ( $R_i$ ) bestehend aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff umfassen:

$$R_i = C_{x_i} H_{y_i} O_{z_i} \quad 3-20$$

Als Atombilanz für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ergeben sich aus den Stoffmengenströmen der Reaktanten:

$$\dot{n}_C = \sum_i x_i \cdot \dot{n}_{R_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,C} = \sum_i x_i \cdot \dot{n}_{0,R_i} \quad 3-21$$

$$\dot{n}_H = \sum_i y_i \cdot \dot{n}_{R_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,H} = \sum_i y_i \cdot \dot{n}_{0,R_i} \quad 3-22$$

$$\dot{n}_O = \sum_i z_i \cdot \dot{n}_{R_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,O} = \sum_i z_i \cdot \dot{n}_{0,R_i} \quad 3-23$$

Die Faktoren  $x_i$ ,  $y_i$  und  $z_i$  sind die stöchiometrischen Indizes der Elemente (C, H und O) in der Verbindung  $R_i$ . Für die Elementbilanzen wurden die gemessenen Volumenanteile  $\varphi_i$  der Reaktanten herangezogen. Exemplarisch wird die Kohlenstoffbilanz für die mischoxidkatalysierte Acroleinoxidation vorgestellt. Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes lassen sich die Stoffmengenströme in Gl. 3-21 wie folgt substituieren:

$$\dot{n}_C = \sum_i x_i \cdot \frac{p \cdot \dot{V} \cdot \varphi_i}{R \cdot T} \quad 3-24$$

$$\dot{n}_{0,C} = \sum_i x_i \cdot \frac{p_0 \cdot \dot{V}_0 \cdot \varphi_{0,i}}{R \cdot T_0} \quad 3-25$$

An der Messstelle (Kapillare zum Massenspektrometer) sind der Druck ( $p$ ) und die Temperatur ( $T$ ) konstant, so dass sich für den Quotienten aus Ausgangs- und Eingangsstoffmengenstrom schreiben lässt:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{\sum_i x_i \cdot \dot{V} \cdot \varphi_i}{\sum_i x_i \cdot \dot{V}_0 \cdot \varphi_{0,i}} \quad 3-26$$

In Kapitel 3.4.1 wurde bereits erläutert, dass sich bei dem für die TPRkt zugrunde gelegten Reaktionsschema (Gl. 3-8 bis Gl. 3-10) der Volumenstrom durch die Oxidation von Acrolein verändert. Für das Verhältnis von  $\dot{V}/\dot{V}_0$  wurde der Volumenkorrekturfaktor  $F$  hergeleitet (Gl. 3-15), so dass Gl. 3-26 umgeformt werden kann zu:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = F \cdot \frac{\sum_i x_i \cdot \varphi_i}{\sum_i x_i \cdot \varphi_{0,i}} \quad 3-27$$

Bei der Acroleinoxidation wurden als Reaktanten Acrolein, Sauerstoff, Acrylsäure, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser erfasst. In der Regel wurden am Reaktoreingang jedoch nur die Edukte Acrolein und Sauerstoff zudosiert. Damit vereinfacht sich die Kohlenstoffbilanz zu:

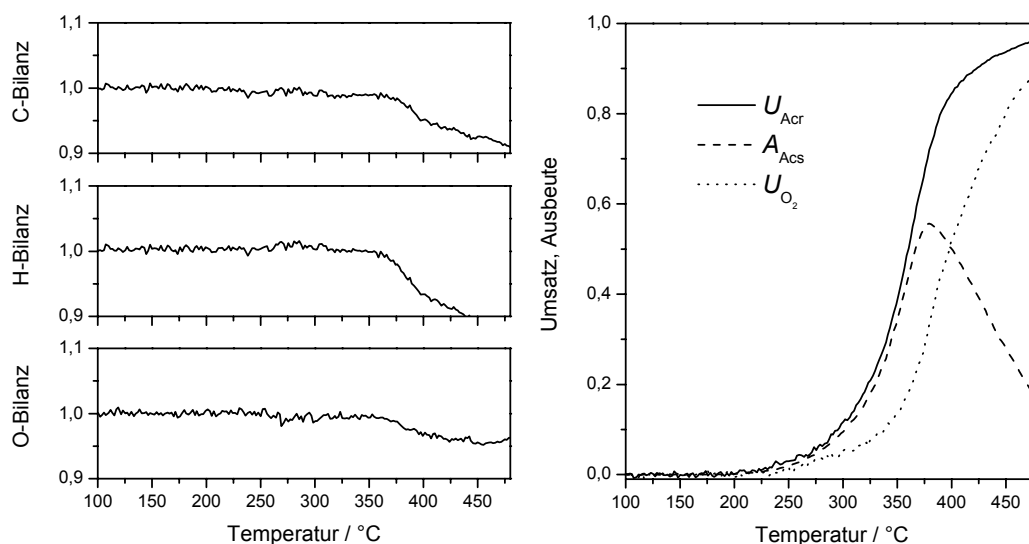
$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = F \cdot \frac{3 \cdot \varphi_{Acs} + 3 \cdot \varphi_{Acr} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CO}}{3 \cdot \varphi_{0,Acr}} \quad 3-28$$

Eine entsprechende Herleitung für die Wasserstoff- und Sauerstoffbilanz ergibt:

$$\frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{0,H}} = F \cdot \frac{4 \cdot \varphi_{Acs} + 4 \cdot \varphi_{Acr} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}}{4 \cdot \varphi_{0,Acr}} \quad 3-29$$



$$\frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{O_0}} = F \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{Acs} + \varphi_{Acr} + 2 \cdot \varphi_{CO_2} + 2 \cdot \varphi_{O_2} + \varphi_{CO} + \varphi_{H_2O}}{\varphi_{O_0,Acr} + 2 \cdot \varphi_{O_0,O_2}} \quad 3-30$$

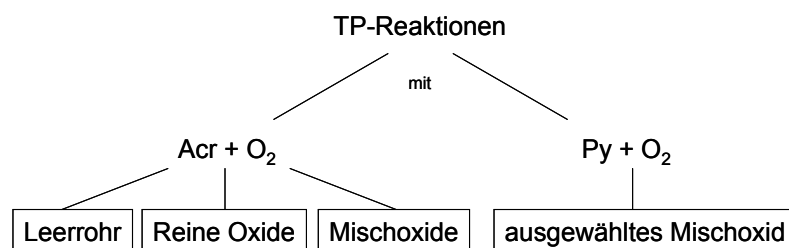


**Abb. 3-10:** Typische Elementbilanzen (links) und Umsätze (rechts) für die TPRkt an einem Mo/V/W-Mischoxid; Einwaage: 50 mg, Volumenstrom am Reaktoreingang: 20 mL min<sup>-1</sup>, 5 % (L L<sup>-1</sup>) Acrolein, 10 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> in Argon,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

In Abb. 3-10 sind die aus einem TP-Experiment resultierenden Elementbilanzen dem Acrolein- und Sauerstoffumsatz gegenübergestellt. Bei den durchgeführten temperaturprogrammierten Reaktionen zur Acroleinoxidation waren die Abweichungen der Elementbilanzen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im relevanten Temperaturbereich ( $T < 400 \text{ °C}$ ) nicht größer als 5 %, bezogen auf den Quotienten der betreffenden Elementströme am Reaktorausgang und -eingang ( $\dot{n}/\dot{n}_0$ ). Bei höheren Temperaturen beginnt der Mischoxidkatalysator zu verkoken, wie von Kunert mit REM/EDX-Untersuchungen bestätigt werden konnte.[Kun2003] Folglich ergibt sich eine negative Abweichung speziell in der C- und H-Bilanz.

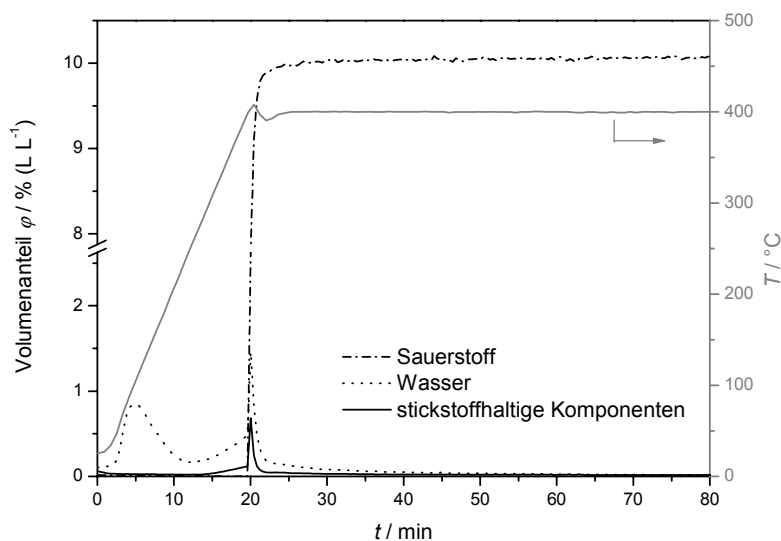
### 3.5 Ergebnisse und Diskussion

Die temperaturprogrammierten Reaktionen dienen der Charakterisierung verschiedener Mischoxide auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram hinsichtlich ihrer Eignung als Modellkatalysatoren in der Partialoxidation von Acrolein. Im ersten Abschnitt des Kapitels werden die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Konzentrationsverläufe vorgestellt. Anhand der daraus berechneten Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten werden die untersuchten Katalysatoren der Wolframvariation in Kapitel 3.5.2 miteinander verglichen. Auf die für die technische Verwendung eines Katalysators wichtige Langzeitstabilität wird im Abschnitt 3.5.3 eingegangen. Zu diesem Zweck wurden die meisten Mischoxide drei, mindestens aber zwei TP-Reaktionszyklen ausgesetzt. Abschließend wird die Reaktion von Propionaldehyd am Katalysator untersucht, um die Rolle der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindung in Acrolein im Vergleich mit dem gesättigten Analogon zu diskutieren. Eine schematische Übersicht über die Experimente gibt Abb. 3-11:



**Abb. 3-11:** Schematische Übersicht der entsprechend Kapitel 3.3.3 durchgeführten TP-Reaktionen mit Sauerstoff und Acrolein (Acr) bzw. Propionaldehyd (Py).

Zu Beginn der Experimente wurden alle Proben einer oxidativen Vorbehandlung unterzogen. (vgl. Kapitel 3.3.3). Die Veränderungen am Katalysator während dieser Vorbehandlung werden am Beispiel des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  erläutert. Abb. 3-12 zeigt die Volumenanteile der detektierten Spezies in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur (rechte Achse).



**Abb. 3-12:** Oxidative Vorbehandlung von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ; Einwaage: 50 mg.

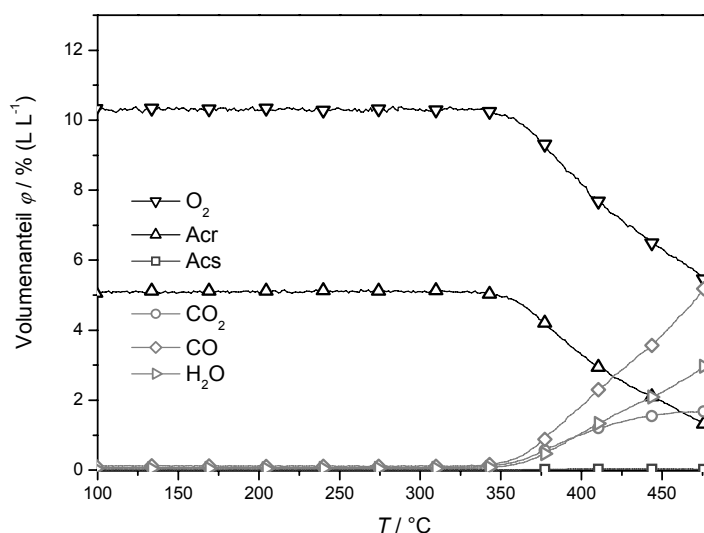
Während der Temperaturrampe auf 400 °C ( $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ ) desorbiert zunächst Wasser von der Oberfläche des Katalysators. Oberhalb 300 °C wird koordinativ gebundenes Wasser ausgebaut. Das unter dem Einfluss von Sauerstoff freiwerdende Wasser sowie die stickstoffhaltigen Komponenten sind Abbauprodukte der nach der Kalzinierung noch verbliebenen Ammoniumsalze. Nach einer halben Stunde unter Sauerstoff sind keine Oxidations- oder Abbauprodukte mehr messbar.

### 3.5.1 Konzentrationsverläufe

Bei der heterogen katalysierten Oxidation von Acrolein werden als Produkte Acrylsäure, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser registriert. Dabei unterscheidet sich der prinzipielle Konzentrationsverlauf der an Mischoxiden katalysierten Reaktionen entscheidend von dem Bild, welches die reinen Oxide ( $\text{MoO}_x$ ,  $\text{VO}_x$  und  $\text{WO}_x$ ) geben. Zur Vergleichbarkeit ist jeweils der zweite Reaktionszyklus gegenübergestellt. Die temperaturprogrammierte Reaktion im Leerrohr dient als Referenz, um evtl. auftretende Gasphasenreaktionen (ohne Katalysator) bei der Interpretation der Konzentrationsverläufe besser beurteilen zu können.

### 3.5.1.1 Leerrohrmessung (Gasphasenreaktion)

Abb. 3-13 zeigt die Volumenanteile der Reaktanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Umsatz von Acrolein und Sauerstoff setzt in der reinen Gasphasenreaktion bei etwa 360 °C ein. Es werden ausschließlich die Produkte der Totaloxidation – Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser – detektiert. Mit steigender Temperatur wird zunehmend die Produktion von Kohlenmonoxid bevorzugt. Die Konzentration des Zielprodukts Acrylsäure bleibt dagegen in Abwesenheit eines Katalysators im gesamten Temperaturbereich unter der Nachweisgrenze.



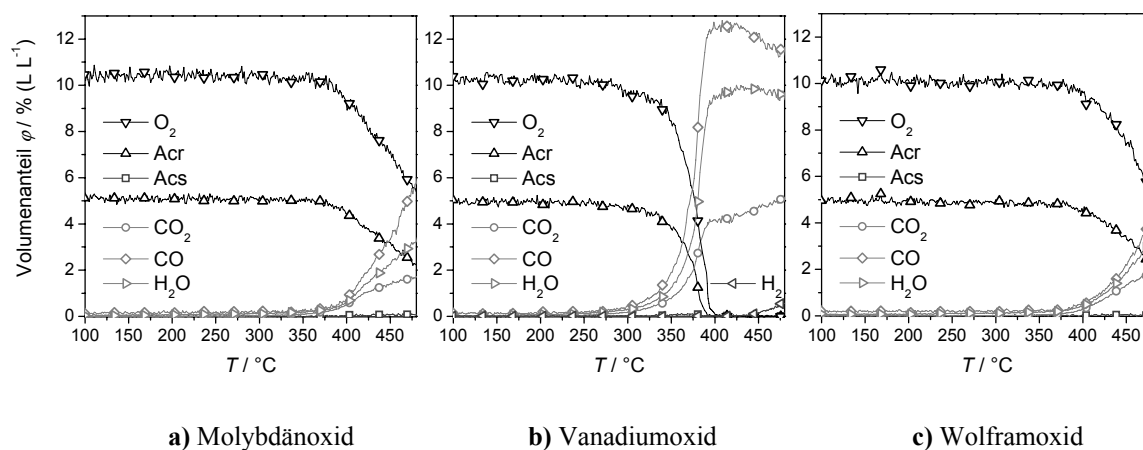
**Abb. 3-13:** TPRkt ohne Katalysator (Leerrohrmessung);  $\dot{V} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ , 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Ar,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Als Konsequenz dieses Ergebnisses ergibt sich für die nachfolgenden Isotopenaustauchexperimente in Kapitel 4, dass die heterogen katalysierte Acroleinoxidation bis etwa 360 °C ohne signifikante Überlagerung durch die Gasphasenoxidation untersucht werden kann.

### 3.5.1.2 TP-Reaktion an den reinen Oxiden

Molybdänoxid (Abb. 3-14 a) und Wolframoxid (Abb. 3-14 c) zeigen im Vergleich mit den Konzentrationsverläufen im Leerrohr (s. Abb. 3-13) qualitativ keine Unterschiede.

Die beobachteten Differenzen können auch durch Unterschiede in der Fluidodynamik zwischen Leerrohr und Katalysatorschüttung verursacht sein. Im Rahmen dieser Untersuchung kann dementsprechend eine katalytische Wirkung des reinen Molybdän- oder Wolframoxids auf die Oxidation von Acrolein ausgeschlossen werden.



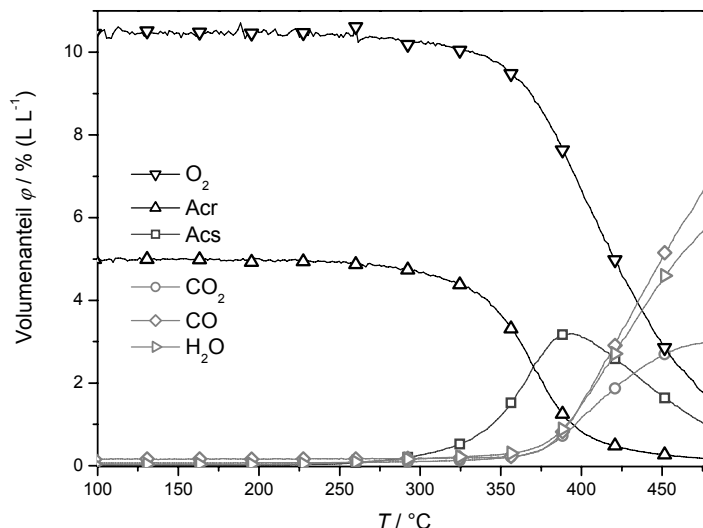
**Abb. 3-14:** TPRkt an  $\text{MoO}_x$  (a),  $\text{VO}_x$  (b),  $\text{WO}_x$  (c); Einwaage: je 50 mg,  $\dot{V} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ , 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Ar, 2. Rampe,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Das reine Vanadiumoxid zeigt sich deutlich aktiver (Abb. 3-14 b). Ein Umsatz von Acrolein und Sauerstoff ist bereits ab 250 °C zu erkennen. Es entstehen wiederum ausschließlich die Produkte der Totaloxidation. Acrolein und Sauerstoff werden oberhalb 400 °C vollständig zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Die Produktion geringer Mengen Wasserstoffs oberhalb 425 °C kann auf die reduzierenden Bedingungen nach dem vollständigen Umsatz des Sauerstoffs zurückgeführt werden. Der Wasserstoff könnte demnach bei der Verkokung der Katalysatoroberfläche frei werden. Acrylsäure bleibt bei allen drei Oxiden unterhalb der Nachweisgrenze.

### 3.5.1.3 TP-Reaktion an der Wolframanteilsvariation

Die entsprechend dem in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Versuchsablauf durchgeführten TP-Reaktionen ergeben für alle Katalysatoren der Wolframanteilsvariation  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  (mit  $0 \leq c \leq 5$ ) qualitativ denselben Konzentrationsverlauf. Abb. 3-15 zeigt am Beispiel des Katalysators mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$  das temperaturabhängige

Konzentrationsprofil. Unter 250 °C ist kein Acroleinumsatz zu beobachten. Danach setzen die Partialoxidation zu Acrylsäure und langsam auch die Totaloxidation ein.



**Abb. 3-15:** Konzentrationsverlauf der TPRkt an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ ;  $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ , 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Ar, 2. Rampe,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

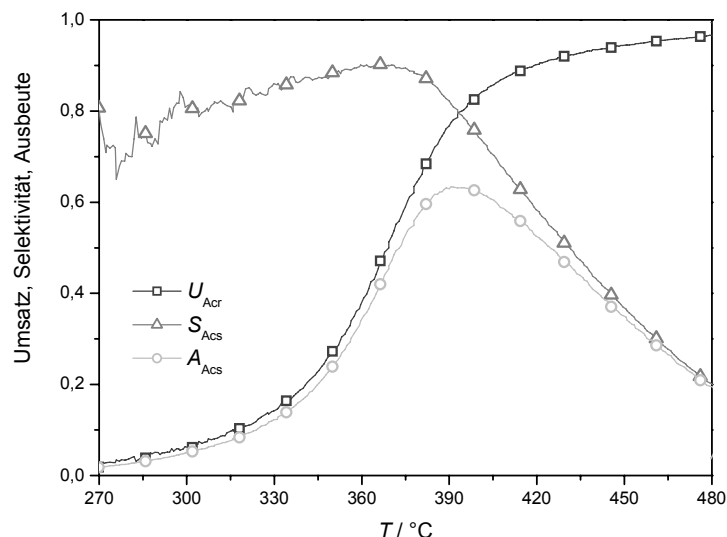
Die Konzentration des Zielprodukts Acrylsäure durchläuft je nach Zusammensetzung des Katalysators zwischen 360 und 420 °C ein Maximum, um danach infolge bevorzugter Katalyse der Totaloxidation von Acrolein, Überlagerung der katalysierten Reaktion durch die Gasphasenreaktion und/oder durch das verstärkte Einsetzen der Folgereaktion von Acrylsäure zugunsten der Totaloxidationsprodukte wieder abzunehmen.

### 3.5.2 Wolframeinfluss auf Aktivität und Selektivität

Aus den massenspektrometrisch erfassten Volumenanteilen der Produkte werden Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten an den Katalysatoren der Wolframreihe nach den in Kapitel 3.4.1 eingeführten Gleichungen errechnet. In Abb. 3-16 sind die entsprechenden Kurven exemplarisch für den Katalysator der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$  dargestellt.

Für den Vergleich der Mischoxide werden die drei reaktionstechnischen Kenngrößen getrennt voneinander farbcodiert in Höhenliniendiagrammen als Funktion der Temperatur

und des Wolframanteils dargestellt (s. Abb. 3-17 bis Abb. 3-19). Der Grauwert der Isoflächen gibt den Übergang von niedrigen (hell) zu hohen Werten (dunkel) wieder.



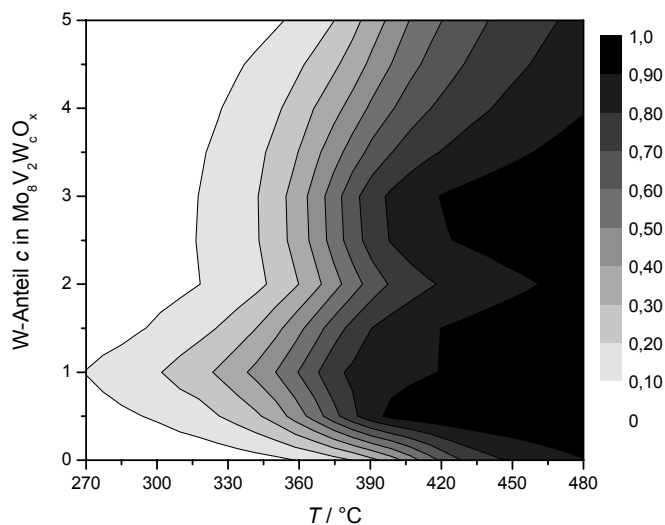
**Abb. 3-16:** Umsatz, Selektivität und Ausbeute der TPRkt an  $Mo_8V_2W_3O_x$ , 2. Rampe.

Aufgrund der geringen eingesetzten Katalysatormenge kommt es bis etwa 270 °C zu so niedrigen Umsätzen, dass eine zuverlässige Berechnung der Selektivität nicht möglich ist; daher werden die Diagramme nur im Temperaturbereich von 270 bis 480 °C dargestellt. Hier sind die Werte für den zweiten TP-Reaktionszyklus gezeigt, die Graphen für den ersten Zyklus befinden sich im Anhang (vgl. Kapitel 7.2).

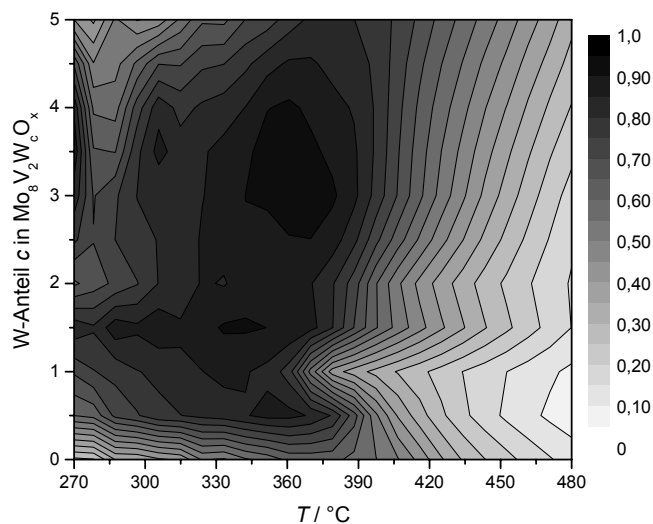
Mit Ausnahme des wolframfreien und des Katalysators mit der Zusammensetzung  $Mo_8V_2W_5O_x$  führen alle Mischoxide zu einem Acroleinumsatz  $> 90 \%$ , der je nach Wolframdotierung zwischen 380 °C ( $Mo_8V_2W_1O_x$ ) und 480 °C ( $Mo_8V_2W_4O_x$ ) erreicht wird. Das Maximum der Selektivität zu Acrylsäure liegt je nach Zusammensetzung zwischen 340 und 375 °C vor. Auffallend hierbei ist das Mischoxid  $Mo_8V_2W_1O_x$ . Im Gegensatz zu den übrigen Katalysatoren der Wolframvariation sinkt die Selektivität zu Acrylsäure an diesem Oxid bereits ab 360 °C signifikant. Die Lage der Ausbeutemaxima ist aufgrund des mit steigender Temperatur stärker einsetzenden Umsatzes zu höheren Temperaturen (360 bis 420 °C) verschoben. Die höchsten Ausbeuten liefern die Mischoxide  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$ ,  $Mo_8V_2W_{1,5}O_x$  und  $Mo_8V_2W_3O_x$  ab 375 °C.

**Abb. 3-17:**

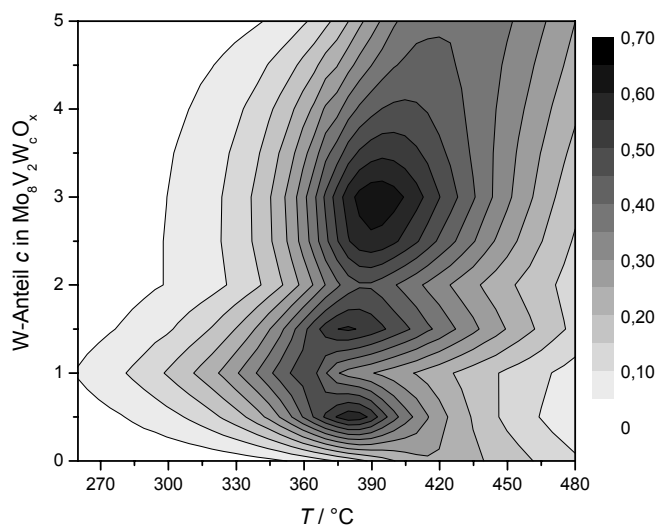
Umsatz an Acrolein in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 2. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

**Abb. 3-18:**

Selektivität zu Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 2. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

**Abb. 3-19**

Ausbeute an Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 2. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

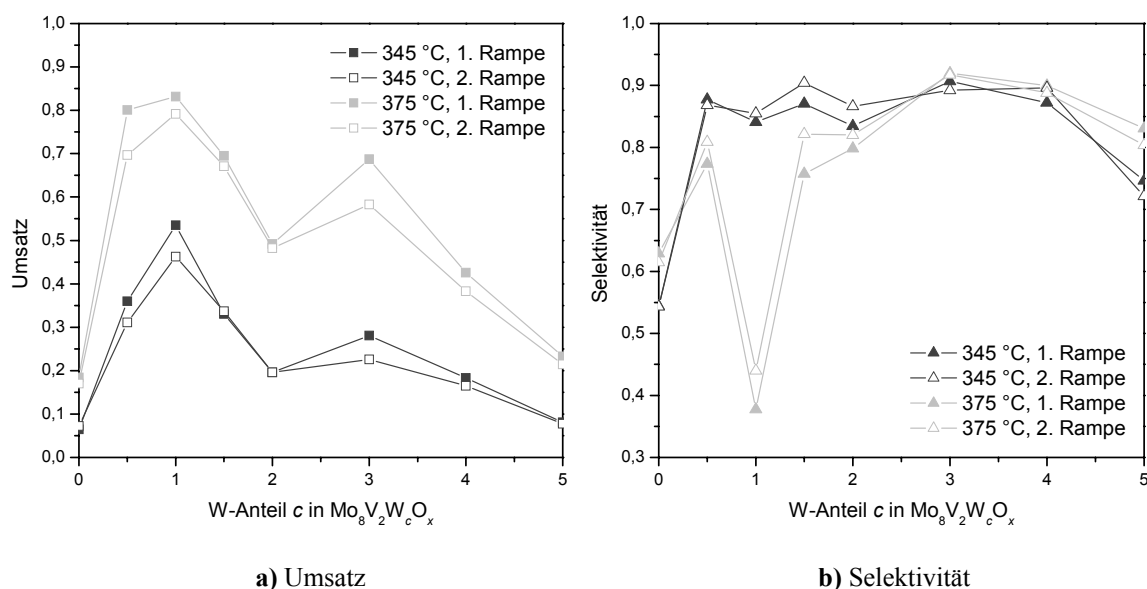




Mit einer Selektivität zu Acrylsäure von annähernd 90 % bei 345 °C liegt die Performance der wolframdotierten Systeme (mit Wolframanteil  $0,5 \leq c \leq 4$ ) zwar knapp unterhalb der des technischen Acrylsäurekatalysators ( $S_{\text{Acs}} > 97 \%$ )[Lin2001], doch geht es – wie eingangs erläutert – nicht um die Optimierung, sondern um das Verständnis der katalytischen Funktion der Mischoxide.

### 3.5.3 Wolframeinfluss auf die thermische Stabilität

Um auf Basis der temperaturprogrammierten Reaktionen auch das Einfahrverhalten und die thermische Stabilität der Mischoxide evaluieren zu können, wurden drei aufeinanderfolgende Zyklen gefahren (vgl. Kapitel 3.3.3). In Abb. 3-20 sind Umsatz und Selektivität bei 345 °C und 375 °C aus den ersten beiden Zyklen in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung bzw. dem Wolframanteil gegenübergestellt. Eine Auftragung des Umsatzes aller drei Zyklen aus einer vorangegangenen Messreihe findet sich im Anhang (Abb. 7-4). Insgesamt zeigen die Katalysatoren eine gute Stabilität, so dass im Rahmen der Fehlergrenzen eine nach dem ersten Zyklus konstante Aktivität, d. h. deckungsgleiche Konzentrationsprofile, gefunden wird.



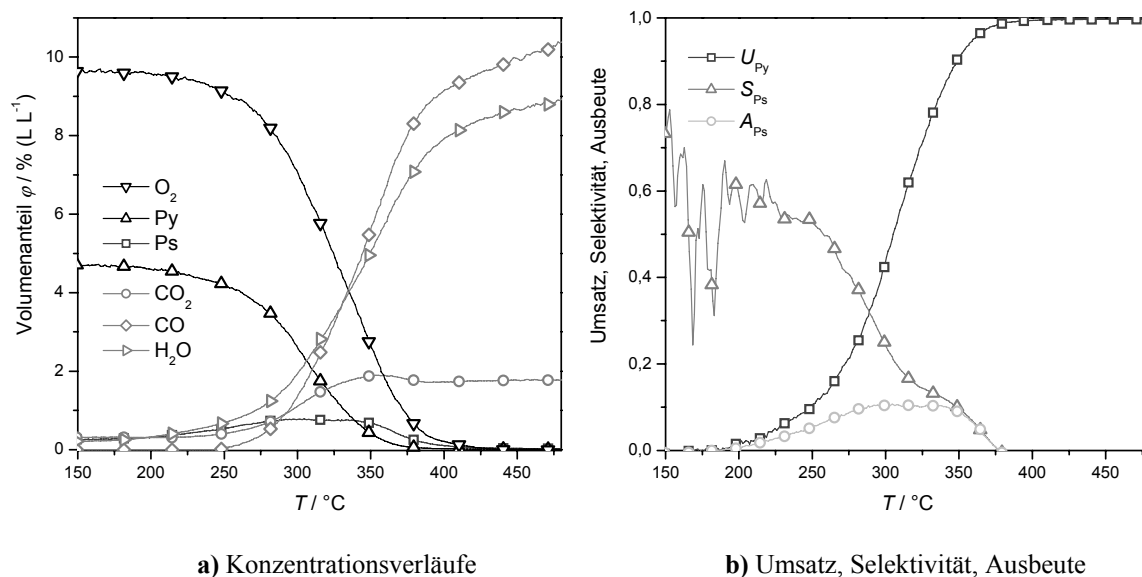
**Abb. 3-20:** Vergleich der Reaktionszyklen; Umsatz von Acrolein (a) und Selektivität zu Acrylsäure (b) für die verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen bei 345 °C und 375 °C.

Selbst das Einfahrverhalten, also die Veränderungen von der ersten zur zweiten Temperaturrampe, ist bei den meisten Proben nur wenig ausgeprägt. Teilweise wird ein leichter Aktivitätsverlust beobachtet, der aber bei den Katalysatoren  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ ,  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_x$  durch eine Steigerung der Selektivität kompensiert wird (vgl. Abb. 3-20). Die Selektivität der übrigen wolframdotierten Mischoxide bleibt konstant. Für den wolframfreien Katalysator sind von Beginn an niedrige Selektivitäten und Umsätze zu verzeichnen.  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  zeigt als einziger Katalysator im Vergleich einen drastischen Einbruch in der Selektivität bei der Erhöhung der Temperatur von 345 auf 375 °C. Mögliche Ursachen hierfür werden in Kapitel 5.4 diskutiert.

Der Befund einer früheren Studie[Kun2003], dass die Funktion des Wolframs nicht nur auf die eines Strukturpromotors reduziert werden darf, sondern einen signifikanten Einfluss auf das Selektivitätsverhalten der Mischoxide hat, kann bestätigt werden. Für die untersuchte Katalysatorreihe wurde eine nach einer Formierungsphase (erster Reaktionszyklus) konstante Aktivität gefunden. Dieses Verhalten ist auf die Anwesenheit von Wolfram zurückzuführen.[Ott2004, Kam2003]

#### 3.5.4 TP-Reaktion mit Propionaldehyd

Um der Bedeutung des konjugierten  $\pi$ -Systems in der Acroleinoxidation nachzugehen, wurde Propionaldehyd als Sondenmolekül eingesetzt. Ein Vergleich der Reaktivitäten von Acrolein und dem gesättigten Analogon soll dabei Aufschluss über die Rolle der zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindung in der heterogen katalysierten Partialoxidation geben. Würde die Wechselwirkung der C=C-Doppelbindung mit der Katalysatoroberfläche einen entscheidenden Schritt im Katalysezyklus darstellen, so wäre für die Oxidation des gesättigten Propionaldehyds eine deutlich geringere Aktivität des Katalysators zu erwarten als für die des Acroleins. Das untersuchte Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  zeigt sich jedoch erstaunlich aktiv in der Oxidation des Propionaldehyds, wenn auch wenig selektiv für die Säurebildung.



**Abb. 3-21:** TPRkt von Propionaldehyd an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ . **a)** Konzentrationsverlauf (links), **b)** Umsatz, Selektivität, Ausbeute (rechts);  $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$ ,  $\dot{V} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ , 4,8 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Propionaldehyd und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Ar, 2. Rampe,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Das Konzentrationsmaximum von Propionsäure bei der temperaturprogrammierten Reaktion von Propionaldehyd ist, wie in Abb. 3-21 a dargestellt, im Vergleich zu Acrolein zu niedrigeren Temperaturen verschoben. So wird Propionaldehyd bereits unter 200 °C umgesetzt. Die Konzentration der Propionsäure erreicht schon bei 280 °C ihr Maximum und wird zunehmend durch die Bildung der Totaloxidationsprodukte verdrängt. Die höchste Selektivität von knapp 60 % liegt unterhalb 230 °C vor; oberhalb 250 °C sinkt sie jedoch rapide. (Abb. 3-21 b). Das Ausbeutemaximum von rund 10 % wird in einem breiten Temperaturfenster zwischen 280 und 350 °C erreicht.

Demnach beeinflusst zwar die elektronische Struktur des Substrats die Selektivität, ein allylisches Doppelbindungssystem – wie im Acrolein – ist jedoch nicht zwingend erforderlich für die Bildung der entsprechenden Säure.

Weiterhin fällt die im Vergleich zur Acroleinoxidation geringe  $\text{CO}_2$ -Bildung auf. In Kombination mit der ebenfalls deutlich niedrigeren Säurebildung bei der Oxidation von Propionaldehyd spricht dies für die bevorzugte Bildung von  $\text{CO}_2$  durch Folgeoxidation der Säure bzw. durch Decarboxylierung des entsprechenden Oberflächenintermediats.

### 3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den TP-Reaktionen

Eine Reihe von Mo/V/W-Mischoxiden mit variiertem Wolframanteil wurde systematisch anhand der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure untersucht. Aus den temperaturprogrammierten Reaktionsexperimenten wurden für die Mischoxide der Wolframvariationsreihe der Acroleinumsatz sowie die Selektivität zu und Ausbeute an Acrylsäure berechnet. Besonders selektiv erwiesen sich die Katalysatoren der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit einem Wolframanteil  $0,5 \leq c \leq 3$ .

Insgesamt zeigt sich, dass der Wolframzusatz zu einer Stabilisierung des katalytischen Verhaltens führt – vermutlich durch den Erhalt amorpher Phasenanteile. Eine Zunahme amorpher Phasenanteile und deren Stabilisierung unter Reaktionsbedingungen mit steigender Wolframdotierung wurden von Giebler mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) nachgewiesen.[Gie2006] Die beschriebenen Veränderungen in Umsatz und Selektivität zwischen den Reaktionszyklen sind vermutlich auf Sinterungsprozesse, Phasenumwandlungen und andere Restrukturierungen des Katalysatorbulks und der Oberfläche zurückzuführen. Diese können einerseits rein thermisch induziert oder andererseits eine Folge des Reaktionsgeschehens am Katalysator sein, d. h. des kontinuierlichen Sauerstoffein- und -ausbaus an der Oberfläche. Letzterer Prozess soll im folgenden Kapitel über Isotopenmarkierung näher untersucht werden.

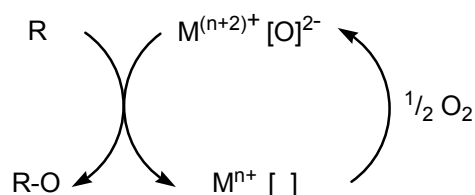
Die Ergebnisse beim Einsatz von Propionaldehyd als Sondenmolekül weisen darauf hin, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Mischoxid und der konjugierten C=C-Doppelbindung des Acroleins als einleitender Schritt für die Selektivoxidation nicht essentiell ist. Allerdings zeigt Acrolein eine erheblich geringere Tendenz zur Totaloxidation als der gesättigte Aldehyd – wahrscheinlich aufgrund der Stabilisierung der adsorbierten Zwischenstufen durch das  $\pi$ -System. Der Einfluss der C=C-Doppelbindung auf die C-H-Aktivierung erscheint zumindest bei einer reinen Betrachtung der C-H-Bindungsstärken gering. Unabhängig vom  $\alpha$ -Substituenten beträgt die Bindungsstärke der C-H-Bindung am Carbonylkohlenstoff ca.  $370 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [Alf1973, Fen2003] Weitere Details zum Mechanismus der Acroleinoxidation werden in Kapitel 4 behandelt.

## 4 Isotopenaustauschstudie zum Mechanismus der Acroleinoxidation

Während das vorangegangene Kapitel die prinzipielle katalytische Performance der Mo/V/W-Mischoxide aufzeigt, soll nun auf die Kinetik der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an diesen Katalysatoren näher eingegangen werden. Hierzu wird eine transiente Isotopenaustauschtechnik eingesetzt, die in der Katalysatorforschung unter dem Akronym SSITKA (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*) bekannt ist. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick der bislang publizierten Studien zum Mechanismus der Acroleinoxidation sowie der Einsatzgebiete und Ergebnisse der SSITKA gegeben. Dabei werden auch einige grundlegende Reaktionsprinzipien aufgezeigt, in deren Kontext die anschließend vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit zu setzen sind.

### 4.1 Mechanistische Aspekte der Selektivoxidation von Acrolein an Mischoxiden

Für Partialoxidationen werden häufig solche Übergangsmetalloxide als Katalysatoren eingesetzt, deren Metallzentren die Eigenschaft haben, leicht ihren Oxidationszustand zu wechseln. Sie eignen sich daher als Sauerstoffüberträger. Im Gegensatz zu metallischen Katalysatoren ist dabei der im Katalysator gebundene Sauerstoff aktiver Reaktionspartner und kann an das Substrat abgegeben werden. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt mechanistisch getrennt davon durch Sauerstoff aus der Gasphase. Der Sauerstoff wird dann über verschiedene mögliche Wege zu den aktiven Zentren transportiert. Insgesamt bleibt der Katalysator somit unverändert. Dieses allgemein anerkannte Modell ist unter der Bezeichnung „Mars-van-Krevelen-Mechanismus“ bekannt.[Mar1954]



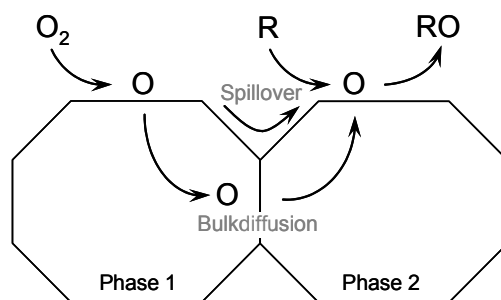
**Abb. 4-1:** Schema zum Oxidations-Reduktionsmechanismus nach Mars-van-Krevelen.[Mar1954]

Verschiedene Theorien bestehen dazu, welche synergetischen Effekte zur Bevorzugung der Selektivoxidation gegenüber der konkurrierenden Totaloxidation führen. Die empirisch abgeleiteten Konzepte der Phasenkooperation und der Site Isolation bilden auf atomarer Ebene das Gegenstück zum makroskopischen Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Das Konzept der Site Isolation [Bor2001, Gra2001, Gra2002] sieht eine Voraussetzung für hohe Selektivität in der Limitierung des dem aktiven Zentrum zur Verfügung stehenden Sauerstoffs; für die Totaloxidation reicht dieser stöchiometrisch nicht aus. Diese Limitierung kann über eine sorgfältige Einstellung des Katalysator-Reduktionsgrades oder über die strukturelle Isolation aktiver Zentren durch inaktive Phasen realisiert sein. Der zur Verfügung stehende Sauerstoff kann auch durch den Transport desselben an das entsprechende Aktivzentrum begrenzt sein. Estenfelder sieht ein Indiz für die Gültigkeit des Konzepts der Site Isolation bei der Acroleinoxidation darin, dass das Mischoxid unter Reaktionsbedingungen, d. h. auch bei Sauerstoffüberschuss, aufgrund der starken Wechselwirkung des Aldehyds mit der Oberfläche immer partiell reduziert vorliegt.[Est2002] Der erhöhte Reduktionsgrad des Bulks und der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen wurde von Mestl *et al.* durch *In-situ*-Raman- und XPS-Messungen bestätigt.[Mes2000]

Die Multifunktionalität des Katalysators, der einerseits das Substrat adsorbieren, aktivieren und oxidieren soll und andererseits den Sauerstoff aus der Gasphase zur Reoxidation seiner aktiven Zentren inkorporieren muss, erfordert die Anwesenheit mehrerer Komponenten. Für die Acroleinoxidation werden partiell reduzierte Molybdän- und Vanadiumspezies benötigt.[Gra2003, Sch2001] Hier setzt das Konzept der Phasenkooperation an.[Gra2001, Gra2002] Dieser nach Grasselli naheliegende Ansatz beinhaltet zwei oder mehr Phasen mit den für die Oxidationskatalyse benötigten Eigenschaften, die mindestens eine Gitterfläche mit hoher Übereinstimmung der Gitterkonstanten aufweisen sollten, um eine Wechselwirkung zuzulassen. Solche kohärenten Phasengrenzen weisen niedrige Oberflächenenergien auf; sie entstehen bei vergleichbarer Struktur zweier Phasen.[Cou1997] Niedrige Oberflächenenergien erleichtern den Transport von Elektronen, Sauerstoffanionen, Protonen und Metallkationen über die Phasengrenze und steigern so die Aktivität. Promotoren können

z. B. das Redoxpotential des Hauptredoxpaares durch die Bildung eines Co-Redoxsystems verändern (z. B.  $\text{Mo}^{\text{V/VI}}$  mit  $\text{V}^{\text{IV/V}}$ ). In einigen Mischoxiden, wie z. B. den Multikomponenten-Molybdaten, können sich die Phasen zudem gegenseitig stabilisieren.



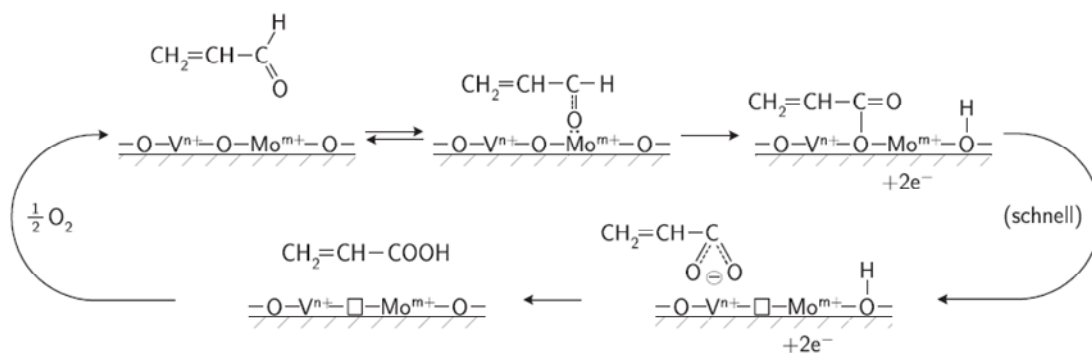
**Abb. 4-2:** Konzept der Phasenkooperation, Sauerstofftransport zum Aktivzentrum via Spillover oder Bulkdiffusion.

Analog dem von Grasselli vorgestellten Konzept der Phasenkooperation geht man bei der heterogen katalysierten Acroleinoxidation davon aus, dass sich der Ort des Sauerstoffeinbaus aus der Gasphase vom katalytisch aktiven Zentrum unterscheiden kann; beide Zentren wechselwirken aber miteinander. So hinterlässt die Oxidation des Substrats durch Sauerstoffaufnahme am Katalysator eine reduzierte Leerstelle, die z. B. durch Spillover-Sauerstoff reoxidiert wird. Die Sauerstoffspezies können entweder durch Oberflächenmigration oder Bulkdiffusion von der Sauerstoffdonorphase zur Sauerstoffakzeptorphase übertragen werden (Abb. 4-2).[Est2002] Dieser Mechanismus ist in umfangreichen Arbeiten nicht nur für die Acroleinoxidation, sondern auch für andere Modellreaktionen, wie z. B. die Oxidation der einfachen Sondenmoleküle Propen oder Methanol, bestätigt worden.[Ada1964, Grz1977, Mat1980, And1993, Van1996, Wer1997, And1997] Das Wirtsgitter, das den Gittersauerstoff enthält, muss eine ausreichende Strukturstabilität gegenüber den durch Sauerstoffabbau entstehenden Leerstellen aufweisen. Darüber hinaus sollte es den schnellen Elektronentransfer sowie die Diffusion des Gittersauerstoffs zu den an der Oberfläche entstandenen Leerstellen und eventuell die Diffusion der Leerstellen selbst ermöglichen.

Die Rolle des „Gittersauerstoffs“ in der Selektivoxidation ist dabei noch nicht endgültig geklärt. In ihm wird eine nicht essentielle, aber möglicherweise alternative Sauerstoffquelle vermutet. Weiterhin ist unklar, ob die Reoxidation über Oberflächen-

oder Bulkdiffusion erfolgt bzw. aus oberflächennahen Schichten, dem sogenannten *Subsurface*-Bereich. Häufig findet sich in der Literatur das *Core-Shell*- oder *Cherry-like*-Modell: Die Oberfläche stellt eine große Anzahl von aktiven Zentren zur Verfügung. Die Phase im Inneren zeichnet sich durch die geforderte Elektronenleitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit aus. Wenige Publikationen enthalten jedoch detaillierte Informationen zu den während der Partialoxidation auftretenden Oberflächenintermediaten.

Ein detaillierter Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus der Acroleinoxidation wurde von Andrushkevich veröffentlicht (Abb. 4-3).[And1993, And1997] Hierzu wurden umfassende Arbeiten durchgeführt, in denen mittels IR-Spektroskopie und Thermodesorptionsmessungen (TPD) Aussagen über die an der Reaktion beteiligten Oberflächenspezies und deren Umwandlung getroffen werden konnten. Dieser Mechanismus basiert allerdings grundlegend auf Adsorbat-Messungen, die an SiO<sub>2</sub>-geträgerten Modellkatalysatorsystemen durchgeführt wurden. Inwieweit sich diese Ergebnisse auf die realen Katalysatoren übertragen lassen, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Intermediate, die zu den Totaloxidationsprodukten führen, werden nicht gezeigt.



**Abb. 4-3:** Mechanismus der heterogen katalysierten Acroleinoxidation nach Andrushkevich.[And1993]

Im ersten Schritt des Katalysezyklus tritt der Carbonylsauerstoff des Acroleins (allgemein ein Atom des Substrats mit hoher Elektronendichte) mit einem koordinativ ungesättigten und hoch geladenen Metallzentrum, wahrscheinlich Molybdän, in Wechselwirkung.[Con2004] Der Transfer zweier Elektronen vom Sauerstoff auf das Metallkation



führt zu einer verstärkten Polarisierung der C-H-Bindung der Carbonylgruppe. Dies ermöglicht die zur Aktivierung des Substrats notwendige H-Abstraktion durch einen nukleophilen Sauerstoff an der Oberfläche unter Bildung einer Hydroxylgruppe, die von Krauss durch *In-situ*-DRIFT-Spektroskopie an pulverförmigen Mo/V-Mischoxiden bestätigt wurde.[Kra2000] Alternativ könnte auch eines der Lewis-aciden Molybdänkationen die C-H-Bindung aktivieren, was durch Elektronentransfer zur Ausbildung von Wasserstoff oder unter Verwendung des Festkörpersauerstoffs zu Wasser führen würde. Nach Andrushkevich entsteht das negative  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \bar{\text{C}} = \bar{\text{O}}^\ominus$  Fragment, das unter Bildung des elektrophilen  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \bar{\text{O}}^\oplus$  die Oberfläche reduziert. Durch nukleophilen Angriff des Gittersauerstoffs bildet sich ein kovalent gebundener Komplex zwischen Festkörpersauerstoff und dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe (asymmetrischer Acrylatkomplex), der in einem schnell ablaufenden Folgeschritt in einen ionisch an  $\text{V}^{\text{IV}}$  gebundenen, symmetrischen Acrylatkomplex überführt wird.[And1993, Kra2000] Die elektronische Umgebung des aktivierten Intermediats ist nun für die Wahl des weiteren Reaktionspfads entscheidend. So kann das gebildete Oberflächenacrylat einerseits durch Protonierung in die freie Säure überführt werden, andererseits führt ein C-C-Bindungsbruch zu  $\text{CO}_2$  und einem aktivierten organischen Substratrest, der den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann und so wahrscheinlich auch zum thermodynamisch favorisierten Produkt  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird. Die zersetzungsfreie Desorption des Acrylats im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist ferner nur möglich, wenn die Bindung an den Katalysator schwach genug ist.  $\text{V}^{\text{IV}}$  hat amphotere Säure-Base-Eigenschaften für eine schwache Bindung solcher salzartigen Komponenten.  $\text{V}^{\text{V}}$  bindet stärker und führt daher leicht zur Zersetzung und Totaloxidation des Substrats.[Pop2005]

Die Reoxidation des Aktivzentrums erfolgt im letzten Schritt des Katalysezyklus. Ob im Sinne der Phasenkooperation Spillover-Sauerstoff [Cou1997] oder die Übertragung des Sauerstoffs durch den Bulk die aktive und selektive Spezies stellt, ist unklar. Sicher ist aber, dass nukleophiler Sauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ ) zur Partialoxidation führt (Sauerstoffinsertion), während elektrophile Spezies ( $\text{O}$ ,  $\text{O}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ) totaloxidieren, da sie bevorzugt mit den  $\pi$ -Elektronen des Acroleins reagieren.

Selektivitätskontrolle erfordert also eine passende Einstellung des Oxidationsgrades bzw. der aktivierten Sauerstoffspezies sowie eine eingeschränkte Readsorption des Produkts, um die damit verbundene Totaloxidation des Substrats zu verhindern. Am besten erfüllt werden diese Kriterien auf einem nicht porösen Katalysator mit begrenzter Adsorptionskapazität und einem schnellen Transport von Sauerstoff. Die Irregularität der Oberfläche und Nanokristallinität könnten die Selektivität und Aktivität durch eine vereinfachte Sauerstoffdiffusion fördern.[Ovs2002]

Ein detailliertes Modell zur Erklärung der Selektivität in Abhängigkeit von der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke wird von Mestl *et al.* gegeben.[Mes2002] Je kürzer die M-O-Bindung, desto basischer bzw. nukleophiler ist der Sauerstoff. Der nukleophile Sauerstoff ist aktiv für die C-H-Aktivierung, aber auch unselektiv. Eine lange und damit schwache Bindung erleichtert die Sauerstoffinsertion. Ein selektiver Katalysator muss differenzieren zwischen dem  $\alpha$ -H-Atom des Aldehyds und dem vinyllischen Wasserstoff. Gittersauerstoff aus dem Festkörper stellt demnach vor allem dann ein selektives Oxidationsmittel dar, wenn seine Bindung an den Katalysator stark genug ist, um den Sauerstoff in seiner Oxidationswirkung einzuschränken, aber auch schwach genug, um ein aktiviertes und an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes Substrat zu oxidieren. Diese Anforderungen werden am besten durch amphotere Oxide mit kovalentem Bindungscharakter, wie die des Mo oder V, verwirklicht. Die Metall-Sauerstoff-Bindungslänge liegt in  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  zwischen 173 und 177 pm, in  $\text{MoO}_3$  variiert sie zwischen 167 und 195 pm.  $\text{MoO}_3$  führt den Autoren nach zur Totaloxidation aufgrund der Kombination basischer, stark C-H-aktivierender Metall-Sauerstoffgruppen und schwach gebundener, leicht auszubauender Sauerstoffgruppen.  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  bringt die für die Selektivität entscheidende mittlere Bindungsstärke mit und erleichtert aufgrund seiner offenen Struktur die Sauerstoffdiffusion und den raschen Wechsel der Oxidationsstufe einzelner Zentren aufgrund der Reduktion oder Expansion ihrer Koordinationssphäre.[Mes2006]

Die Sauerstoff-Bindungsstärke lässt sich weiter über Promotoren einstellen; Kupfer z. B. setzt sie herab.[And1993] Die Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators können zudem über Wasserdampf im Feed verändert werden. So beschleunigt die Oberflächenprotonierung die Wechselwirkung des Acrylats mit dem Proton und damit die Desorption

der Acrylsäure. Die Abnahme der Lewis-sauren Zentren drängt die Parallelreaktion weiter zurück.[And1993, Bet1996] Wolfram, das sich in XAS-Messungen [Sch2005] zwar nicht redoxaktiv zeigte (vgl. Kapitel 3.1), hat über die strukturstabilisierende Wirkung hinaus aber Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Mo/V-Mischoxide, wie die temperaturprogrammierten Reaktionen in Kapitel 3 gezeigt haben. Diesen Effekten soll mit Isotopenaustauschexperimenten nachgegangen werden.

## 4.2 Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis

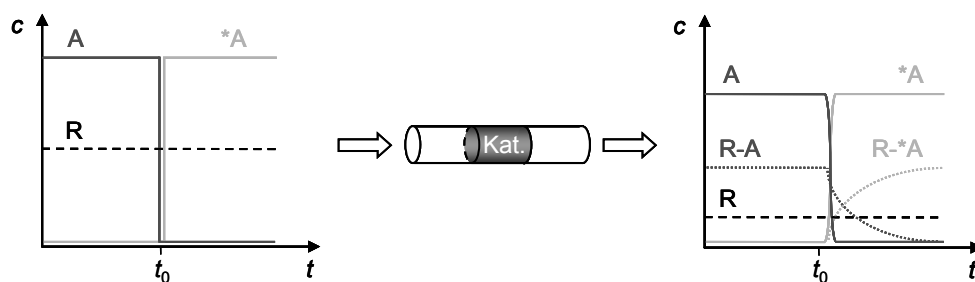
Unter stationären Bedingungen unterscheidet sich das Katalysatorsystem (Mischoxid unter Reaktionsbedingungen) von seinem Ausgangszustand (Mischoxid bei RT). *In situ* ist eine Umwandlung des Festkörpers, z. B. durch Reduktion der Oberfläche oder Bildung stark gebundener kohlenstoffhaltiger Adsorbate (*Coke-Layer*), zu beobachten. Es ist also wichtig, den Einbau von Sauerstoff sowie die Fähigkeit des Katalysators zur Bildung sauerstofftragender Oberflächenintermediate genauer zu verfolgen. Auch zur Gewinnung einer Vorstellung des Mechanismus und zur Aufstellung von detaillierten Geschwindigkeitsansätzen für die heterogen katalysierten Reaktionen müssen die Oberflächenzentren und Adsorbate bekannt sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte auf die Anzahl der Aktivzentren – nicht auf die Oberfläche oder das Volumen (Raum-Zeit-Ausbeute) – bezogen sein, um die Turnover Frequenz (TOF) zu ermitteln, mit der die aktiven Zentren den Katalysezyklus durchlaufen:[Ben1976, Bou1995]

$$\text{TOF} = \frac{\text{umgesetzte Moleküle}}{\text{Zeiteinheit} \cdot \text{Aktivzentrum}} \quad 4-1$$

Seit den Pionierarbeiten von Tamaru, Kobayashi, Bennett, Happel und Biloen [Tam1964, Kob1974, Ben1976, Hap1972, Hap1973, Hap1976, Bil1983] werden transiente Experimente und v. a. solche, die Isotope einsetzen, sehr effektiv zur Bestimmung intrinsischer kinetischer Parameter, wie z. B. Geschwindigkeitskonstanten oder Konzentrationen von Oberflächenintermediaten, und zur Diskriminierung verschiedener denkbarer Mechanismen eingesetzt.[Hap1986, Hap1986b] Diese Methoden führen zum Verständnis der Kinetik einer Sequenz von Schritten, da sie mehr Informationen enthalten als entsprechende stationäre Experimente.

Besonders hervorzuheben ist hier eine Isotopenaustauschtechnik mit dem Akronym SSITKA (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*), durch die sich Oberflächenkonzentrationen von Reaktionsintermediaten ( $c_{SI}$ ) und intrinsische Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen ( $k$ ) bestimmen lassen, ohne den Katalysezyklus dabei zu stören.[Bil1983, Hap1986]

Dazu wird, nachdem die Stationarität des Reaktionssystems erreicht ist, ein Reaktant im Eduktstrom sprunghaft gegen sein isotonenmarkiertes Pendant ersetzt (Abb. 4-4). Als Antwort des Systems auf die so aufgeprägte Sprungfunktion wird der transiente Verlauf der Isotopenverteilung in den Edukten und Reaktionsprodukten zeitabhängig verfolgt. Bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Druck verursacht auch die Substitution der markierten Spezies keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, dass beide Isotopomere identischen Reaktionspfaden folgen und kinetische Isotopeneffekte vernachlässigbar sind. Der stationäre Zustand bleibt somit erhalten.



**Abb. 4-4:** Prinzipskizze der SSITKA (für die Reaktion  $R + A \rightarrow R-A$ ). Am Reaktoreingang wird A gegen \*A substituiert (links) und die Antwort am Reaktorausgang gemessen (rechts).

Sowohl die Konzentration der Oberflächenintermediate als auch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsschritte finden sich direkt im transienten Isotopenverlauf wieder, ohne dass Annahmen über die Anzahl und Uniformität von Oberflächenzentren sowie deren Interaktion getroffen werden müssen.[Hap1986] Die Anwesenheit solcher Intermediate lässt sich zwar auch mit spektroskopischen Methoden nachweisen, ihre Beteiligung am Mechanismus ist damit aber nicht garantiert. Über SSITKA werden ausschließlich Spezies erfasst, die auch auf dem Reaktionsweg zum Produkt liegen, nicht aber sogenannte Spectator-Spezies.

Inzwischen hat sich die SSITKA zu einer relativ häufig in der heterogenen Katalyse eingesetzten Methode entwickelt.[Sze1997] Limitierende Parameter sind dabei die hohen Kosten für die isopenmarkierten Komponenten sowie die Analytik. Mit steigender Anzahl und Komplexität der verwendeten Moleküle werden schnell die Grenzen der apparativen Möglichkeiten erreicht. Ein Problem ist dabei die Überlagerung von Molekülen und Molekülfragmenten im Massenspektrometer, die eine Quantifizierung erschwert oder sogar verhindert; ein anderes ist die geforderte zeitliche Auflösung. Im Folgenden werden eine kurze Einführung in die kinetische Auswertung und ein Überblick zu den bislang publizierten Einsatzgebieten und Ergebnissen gegeben.

#### 4.2.1 Kinetische Daten aus SSITKA

##### 4.2.1.1 Allgemeine Parameter

SSITKA liefert *in situ* kinetische Informationen über die Konzentration von Oberflächenintermediaten ( $c_{SI}$ ), deren durchschnittliche Lebensdauer ( $\tau$ ) und die Verteilung der intrinsischen Aktivität solcher Zentren unabhängig von einem zugrunde gelegten kinetischen Modell und ohne Annahmen bzgl. des Mechanismus, der Reaktionsordnung oder der Reversibilität. Darüber hinaus lassen sich mögliche Mechanismen identifizieren. Betrachtet wird hier zunächst eine reversible, stationäre, heterogen katalysierte Reaktion:



Die Katalysatoroberfläche wird dabei als System miteinander verbundener Pools aufgefasst:



Zum Zeitpunkt  $t_0$  erfolge der komplette und instantane Austausch in der Isopenmarkierung eines oder auch mehrerer Edukte. Dieser resultiert in einem transienten Verhalten der Markierung der Produktspezies P. Letztlich sind alle ursprünglichen Isotope durch die neue Markierung ersetzt. Die Verteilung der Markierung

ist abhängig von den Austauschraten zwischen den Pools. Die transiente Isotopenantwort der Produktspezies P wird als steigende Bildungsrate des markierten Produkts  $r_{*P}(t)$  oder sinkende Bildungsrate des unmarkierten Produkts  $r_P(t)$  erhalten, so dass sich die stationäre Gesamtbildungsrate  $\bar{r}_P$  des Produkts schreiben lässt als:[Sha1995]

$$\bar{r}_P = r_P(t) + r_{*P}(t) \quad 4-4$$

Durch Adsorption und Desorption kann der Isotopensprung auch zu einem transienten Verhalten der Isotopenmarkierung der Edukte führen.

Die als Folge der aufgeprägten Sprungfunktion ausgehende Menge des unmarkierten Produkts P ist äquivalent der Gesamtmenge der vorhandenen Oberflächenintermediate  $\bar{n}_P$ , die zum Produkt P führen:

$$\bar{n}_P = n_{SI,1} + n_{SI,2} + \dots n_{SI,j} \quad 4-5$$

Sie kann durch Integration einer der isotopentransienten Raten der Produktspezies P oder \*P gewonnen werden:

$$\bar{n}_P = \int_{t_0}^{\infty} r_P(t) dt \quad 4-6$$

Bei reversibler Adsorption des Edukts und bei Parallelprodukten ist  $\bar{n}_P$  nur der Anteil aller adsorbierten Spezies, der zu P führt.

Ein weiterer genereller Parameter ist die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der an der Oberfläche adsorbierten Intermediate, die auch als Relaxationszeit bezeichnet wird. Durch Integration der normierten Verteilung der sinkenden oder steigenden Bildungsraten der Isotopomere, definiert als sinkende oder steigende Sprungantwort

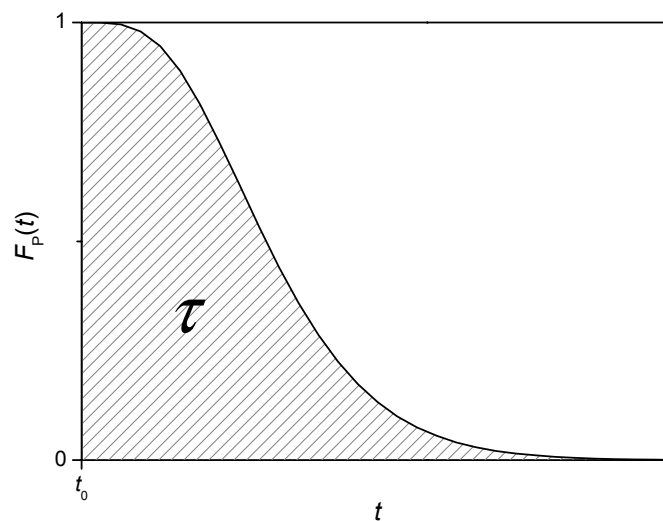
$$F_P(t) = \frac{r_P(t)}{\bar{r}_P} \quad 4-7$$

$$F_{*P}(t) = \frac{r_{*P}(t)}{\bar{r}_P}, \quad 4-8$$

ergibt sich die mittlere Verweilzeit aller adsorbierten Oberflächenintermediate, die zu P führen ( $\tau_p$ ):

$$\tau_p = \int_{t_0}^{\infty} F_p(t) dt = \int_{t_0}^{\infty} [1 - F_{*p}(t)] dt \quad 4-9$$

Dies ist in Abb. 4-5 veranschaulicht.

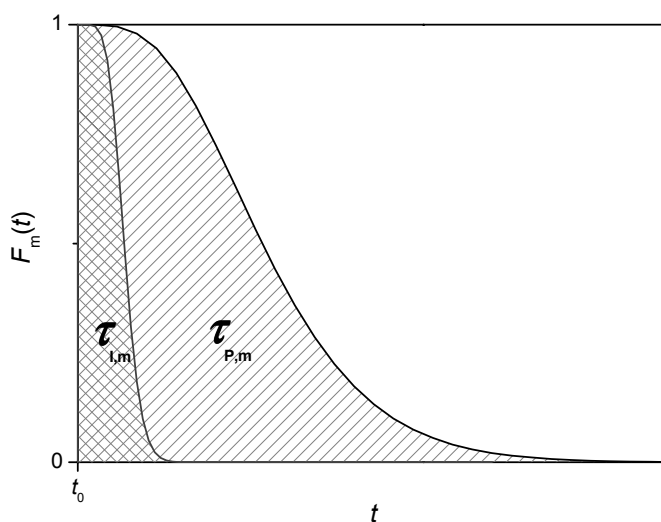


**Abb. 4-5:** Transientes Antwortsignal auf einen sprunghaften Austausch eines Edukts gegen sein isotoopenmarkiertes Äquivalent am Reaktoreingang. Die Fläche unter der normierten Relaxationskurve entspricht der Lebensdauer  $\tau$ .

Bei der Auswertung der transienten Antwort einer am Reaktorausgang gemessenen isotoopenmarkierten Spezies ist das Verweilzeitverhalten von Reaktor und Gasversorgung zu berücksichtigen. Durch Zugabe eines inerten Tracers (z. B. He), der nicht auf dem Katalysator adsorbiert, zu einem der beiden Eingangsströme während des Isotopentauschs lässt sich der Einfluss des Gasphasen-Hold-up der Apparatur bestimmen. Die Differenz zwischen der gemessenen Verweilzeit des inerten Tracers  $\tau_{l,m}$  und der gemessenen Verweilzeit des isotoopenmarkierten Produkts  $\tau_{p,m}$  wird der mittleren Verweilzeit aller auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Spezies, die zu P führen, zugeschrieben (s. Abb. 4-6):

$$\tau_p = \tau_{p,m} - \tau_{l,m} \quad 4-10$$

Das Verweilzeitverhalten des inerten Tracers enthält dabei die Summe der Informationen aus der Zeitverzögerung der Gase im Leitungssystem (Gasphasen-Hold-up), der Rückvermischung und dem nicht idealen Eingangssprung.



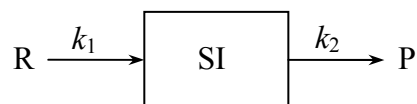
**Abb. 4-6:** Transiente Antwort eines Rohrreaktors auf den sprunghaften Austausch eines Edukts gegen sein isotoopenmarkiertes Äquivalent am Reaktoreingang. Superposition der Verweilzeit der Oberflächenintermediate mit dem Gasphasen-Hold-up und dem nicht idealen Eingangssprung.

Die durchschnittliche Lebensdauer ( $\tau_p$ ) der Oberflächenintermediate, die zu einem Produkt P führen, wird somit als Differenz zwischen normierter Heliumantwort und normierter Produktkurve errechnet.

#### 4.2.1.2 Spezifische Parameter

Weitere kinetische Parameter sind nur auf der Basis von Annahmen und Modellen zu Adsorption und Reaktion erhältlich. Bei Biloen findet sich die Interpretation der Relaxationsdaten auf Basis einer Single-Pool-Näherung.[Bil1983, Bil1983b] Dieses einfachste Modell betrachtet die irreversible Adsorption des Edukts (mit  $k_1$ ) und die darauffolgende Reaktion des Adsorbats nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (mit  $k_2$ ).





**Abb. 4-7:** Single-Pool-Modell für die irreversible heterogen katalysierte Reaktion von R nach P.

Ein stationäres Experiment gibt keinen Aufschluss über  $k_2$ , da nur das Produkt aus  $k_2$  und  $c_{\text{SI}}$  in Form der Produktbildungsrate  $\bar{r}_p$  zugänglich, die Konzentration der Oberflächenintermediate aber nicht messbar ist. Die Massenbilanz für  $c_{\text{SI}}$  im stationären Fall ergibt:

$$\left( \frac{dc_{\text{SI}}}{dt} \right)_{\text{st}} = r_{\text{Produktion}(\text{SI})} - r_{\text{Verbrauch}(\text{SI})} = 0 \quad 4-11$$

Im transienten Fall, wenn R abrupt nicht mehr zudosiert wird, ist die Produktion von SI gleich Null:

$$\left( \frac{dc_{\text{SI}}}{dt} \right)_{\text{tr}} = -r_{\text{Verbrauch}(\text{SI})} \quad 4-12$$

Unter der Annahme, dass der Abbruch der Zufuhr von R die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  nicht beeinflusst, ergibt sich die Verbrauchsrate von  $c_{\text{SI}}$  entsprechend Gl. 4-13:[Bil1983]

$$\left( \frac{dc_{\text{SI}}}{dt} \right)_{\text{tr}} = -k_2(c_{\text{SI}})_{\text{tr}} \quad 4-13$$

Erreicht wird dies in der SSITKA durch den Isotopenaustausch R gegen \*R (und damit SI gegen \*SI sowie P gegen \*P). Die Substitution führt zwar zu einem Abbruch der Bildung unmarkierter Spezies, erhält aber sonst stationäre Bedingungen aufrecht. Integration von Gl. 4-13 führt zu:

$$(c_{\text{SI}})_{\text{tr}} = (c_{\text{SI}})_{\text{st}} \cdot e^{-k_2 t} \quad 4-14$$

Damit ist:

$$r_p(t) = k_2 \cdot (c_{\text{SI}})_{\text{tr}} = k_2 \cdot (c_{\text{SI}})_{\text{st}} \cdot e^{-k_2 t} = \bar{r}_p \cdot e^{-k_2 t} \quad 4-15$$

Durch Unterbrechung der Dosierung von R nimmt die Konzentration des Intermediats SI auf dem Katalysator exponentiell ab, zu beobachten über P. Dabei ist  $k_2$  gleich der reziproken durchschnittlichen Lebensdauer des Oberflächenintermediats  $\tau_P$ :

$$k_2 = \frac{1}{\tau_P} \quad 4-16$$

Durch Einsetzen von 4-16 in 4-15 und Umformung lässt sich für eine Reaktion erster Ordnung folgende Beziehung zwischen  $\tau_P$  und der Isotopenzusammensetzung des Pools herleiten:[Bil1983b]

$$F(t) = \frac{r_P(t)}{\bar{r}_P} = e^{\frac{-t}{\tau_P}} \quad 4-17$$

Das transiente Antwortsignal auf den Isotopensprung, bezogen auf das Verhältnis der unmarkierten Spezies zur Gesamtzahl dieser Spezies, entspricht also dem integrierten Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung, und  $k_2$  kann direkt aus dem transienten Verlauf der Produktspezies bestimmt werden:

$$\frac{c_P(t)}{(c_P)_{st}} = e^{-k \cdot t} \quad 4-18$$

Analog Gl. 4-1 ist die Turnover-Frequenz definiert als Bildungsrate des Produkts P pro Oberflächenzentrum:

$$TOF = \frac{\bar{r}_P}{n_{ges}} \quad 4-19$$

Die Bestimmung der TOF erfordert also i. A. die separate Messung der Gesamtstoffmenge an Aktivzentren  $n_{ges}$ , z. B. durch Chemisorption. SSITKA ermöglicht, wie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben, die direkte und separate Messung der Anzahl und Lebensdauer der Oberflächenintermediate. Unter bestimmten Annahmen kann daraus – wie eben gezeigt – auch auf deren Reaktivität geschlossen werden. Mit:

$$\bar{r}_P = \frac{n_{SI}}{\tau_P} \quad 4-20$$

und

$$\theta_{\text{SI}} = \frac{n_{\text{SI}}}{n_{\text{ges}}} \quad 4-21$$

folgt für die Turnover-Frequenz analog der Definition in der homogenen Katalyse ( $\text{TOF} = k \cdot c$ ):

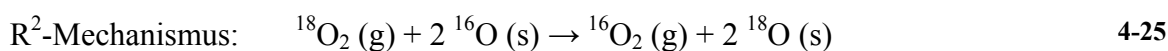
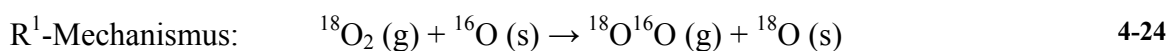
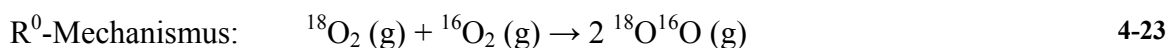
$$\text{TOF} = \tau^{-1} \cdot \theta_{\text{SI}} = k_2 \cdot \theta_{\text{SI}} . \quad 4-22$$

Über diese Gleichung lässt sich die Bedeckung mit Oberflächenintermediaten aus  $\tau$  berechnen, vorausgesetzt die Reaktionsrate pro Oberflächenzentrum (TOF) ist bekannt. Die charakteristische Zeitkonstante dabei ist  $k_2^{-1}$ . Damit kann  $k_2$  und über Gl. 4-22 auch  $\theta_{\text{SI}}$  bestimmt werden. Die Herleitung komplexerer Beziehungen für Modelle mit reversibler Adsorption und Reaktionspfaden über serielle oder parallele Pools findet sich im Übersichtsartikel von Shannon und Goodwin.[Sha1995]

#### 4.2.2 Sauerstofftausch an Mischoxiden

Austauschreaktionen sind im Gegensatz zu den typischen Gleichgewichts- und irreversiblen Reaktionen mit keiner chemischen Umwandlung oder dem Verbrauch eines Edukts verbunden. Die Übertragung von gleichen Atomen einer Spezies auf eine andere lässt sich jedoch mit Tracern beobachten.[Hap1972] Der Sauerstoffaustausch zwischen Metalloxiden und Gasphasensauerstoff wurde intensiv von Klier, Boreskov und Winter erforscht.[Kli1963, Bor1964, Win1950, Win1968]

Nach Klier kann ein Sauerstoffmolekül eines seiner Atome über drei mögliche Wege austauschen.[Kli1963]



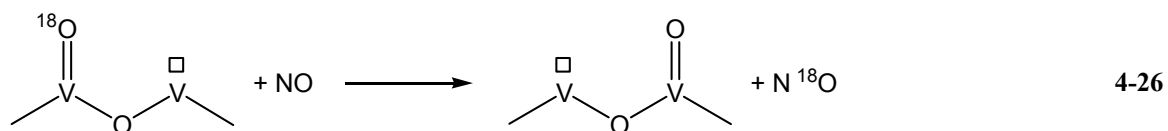
Die erste Möglichkeit ist ein Austausch mit einem weiteren Sauerstoffmolekül aus der Gasphase ohne Beteiligung von Festkörpersauerstoff. Bei diesem Mechanismus wird der Sauerstoff vermutlich durch Metallionen auf der Oxidoberfläche aktiviert. Unter Beteiligung von Festkörpersauerstoff ist sowohl die Bildung der gekreuzten Spezies als auch ein Mechanismus, der zum Austausch beider Atome führt, zu beobachten. Winter schreibt, dass  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  und  $WO_3$  in der Lage sind, den kompletten Bulksauerstoff mit der Gasphase zu tauschen.[Win1968] Dabei sei die Bulkdiffusion schneller als die somit geschwindigkeitsbestimmende Oberflächenreaktion mit Gasphasensauerstoff. Die Reaktivität und Beweglichkeit von Sauerstoff in diesen drei Oxiden wird durch deren Struktur aus verzerrten  $MO_6$ -Oktaedern erklärt. In der Reihe  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  nimmt mit der Verschiebung des Metallions aus dem Zentrum des Oktaeders auch die Reaktivität zum Sauerstoffaustausch zu.

Doornkamp hat die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für den Isotopentausch von Gasphasensauerstoff mit Übergangsmetalloxiden der vierten Periode von  $V_2O_5$  bis  $ZnO$  untersucht.[Doo1999] Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit der Position des Übergangsmetalls im Periodensystem und der Metall-Sauerstoffbindungsstärke korreliert. Dabei zeigt Vanadiumpentoxid die geringste Aktivität und tauscht als Ausnahme ausschließlich entsprechend dem  $R^2$ -Mechanismus ohne Bildung des gekreuzten Sauerstoffs. Doornkamp beschreibt im Einklang mit Winter einen zusätzlichen Term zur Komplettierung des Modells von Klier, der die Diffusion markierten Sauerstoffs in den Bulk einbezieht. Dagegen fand Hirota in seiner Studie der CO-Oxidation an  $V_2O_5$  mit  $^{18}O_2$  keinen Sauerstoffaustausch und begründet dies mit der großen Adsorptionswärme des Sauerstoffs, die eine Desorption von  $O_2$  praktisch verhindert.[Hir1968]

#### **4.2.3 Reduktion von Stickoxiden**

Janssen hat die Rolle von Gasphasensauerstoff in der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit Ammoniak an  $V_2O_5$  zwischen 300 und 400 °C untersucht.[Jan1987, Jan1988] Er fand eine Beteiligung des Gittersauerstoffs entsprechend einem Redox-Mechanismus, jedoch keine Isotopenaustauschreaktion (engl. „*isotopic scrambling*“) zwischen dem Katalysator und Sauerstoff in der Gasphase. Dafür konnte festgestellt werden, dass NO-Moleküle einen Sauerstoffaustausch mit  $V=O$ -Gruppen eingehen. Janssen schlägt einen

Mechanismus vor, der an einer V=O-Gruppe mit benachbarter Sauerstoffleerstelle abläuft (Gl. 4-26):



Das Ergebnis wird durch Studien von Efstathiou am gleichen System bestätigt. Auch dort wurde kein Austausch von Gittersauerstoff mit der Gasphase in Form von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  detektiert.[Efs1995]

In einer transienten kinetischen Studie zum Mechanismus der Reduktion von NO mit Propen in Anwesenheit von Sauerstoff an  $\text{SiO}_2$ -geträgertem Platin fanden Burch *et al.*, dass NO unterhalb 300 °C irreversibel an der Katalysatoroberfläche adsorbiert.[Bur1999] Platin liegt bei niedrigen Temperaturen ( $T < 250$  °C) reduziert vor und ist aktiv für die NO-Reduktion.[Bur1999b] Bei höheren Temperaturen wird NO von adsorbiertem Sauerstoff an der Platinoberfläche oxidiert, überlagert von der Gasphasenoxidation zu  $\text{NO}_2$ . Unterhalb von 220 °C sind die Aktivzentren durch adsorbiertes Propen blockiert. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu  $\text{N}_2\text{O}$  mit der Temperatur wird auf eine Zunahme der Aktivzentren aufgrund der bevorzugten Oxidation des Coke-Layers an der Oberfläche zurückgeführt.[Bur1999c] Die wachsende Geschwindigkeit der Stickstoffbildung konnte darüber hinaus mit einer sinkenden mittleren Verweilzeit der entsprechenden Oberflächenintermediate, d. h. deren erhöhten Reaktivität, verbunden werden. Dies ist vermutlich durch eine schnellere Dissoziation des NO verursacht.

Reaktionen, in denen ein Reaktant RA (mit einem markierbaren Atom A) über mögliche Oberflächenintermediate  $\text{IA}_x$  zu einem Produkt  $\text{PA}_2$  umgesetzt wird, lassen sich analog den Mechanismen nach Klier in drei Gruppen einteilen:[Kli1963]

**Tab. 4-1:** Einteilung von (Isotopenaustausch-)Reaktionen nach Klier.[Kli1963]

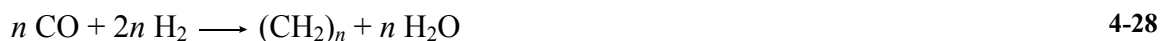
Gruppe	Reaktion
0	$2 \text{ RA} \rightarrow \text{PA}_2$
1	$\text{RA} + \text{IA} \rightarrow \text{PA}_2$
2a	$2 \text{ IA} \rightarrow \text{PA}_2$
2b	$\text{IA} + \text{I}'\text{A} \rightarrow \text{PA}_2$
2c	$\text{IA}_2 \rightarrow \text{PA}_2$

Lange nach dem Isotopensprung in der Gasphase, wenn alle Oberflächenintermediate durch ihre isotoopenmarkierten Analoga substituiert sind und der neue stationäre Zustand erreicht ist, führen erwartungsgemäß alle drei Reaktionstypen zu doppelt markierten Produkten. Nur in der Isotopen-Anfangsverteilung der Produkte direkt nach dem Sprung sind sie unterscheidbar: Hier führt Typ 0 zu doppelt markierten, Typ 1 zu einfach markierten und Typ 2 zu unmarkierten Produkten.

Für die NO-Reduktion mit Wasserstoff zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  konnten die Autoren durch den Einsatz von SSITKA zwei verschiedene Routen für die Bildung von Stickstoff identifizieren und quantifizieren.[Bur1999d, Sul2000] Demnach verlaufen 70 % nach Reaktionstyp 1, entsprechend einem Eley-Rideal-Mechanismus, in dem NO aus der Gasphase mit adsorbiertem Stickstoff reagiert. Der Anteil an Typ 2, gemäß einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, beträgt 30 %.  $\text{N}_2\text{O}$  entsteht durch Zersetzung einer  $\text{IA}_2$ -Komponente. Dabei sind die Oberflächenintermediate zu  $\text{N}_2\text{O}$  weniger stabil als die zu  $\text{N}_2$ .

#### 4.2.4 Hydrierung von Kohlenmonoxid

Es gibt zahlreiche transiente Isotopenaustauschstudien der CO-Hydrierung (Gl. 4-27) und der verwandten Fischer-Tropsch-Synthese (Gl. 4-28) an Übergangsmetallen:[Bil1983b, Hap1986, Sto1988, Win1985, Zha1986]



Bell beschreibt Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche eines Rutheniumkatalysators als wichtige Intermediate der CO-Hydrierung.[Win1985] Durch Einsatz von  $^{13}\text{CO}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2$  konnten die Oberflächenkonzentrationen der Reaktionspartner bestimmt werden. Dafür wurde unter anderem eine mit Intermediaten vorbelegte Oberfläche mit  $\text{D}_2$  reduziert. Bell identifizierte so zwei adsorbierte Kohlenstoffspezies unterschiedlicher Reaktivität. Dies wurde später von Happel bestätigt.[Ota1997] Auch das Desaktivierungsverhalten des von ihm eingesetzten Nickelkatalysators erklärt Happel über ein Modell mit zwei parallel ablaufenden Reaktionsmechanismen, die über unterschiedliche Oberflächenintermediate zu Methan führen. Für die Modelldiskriminierung wurde neben der Güte des Fits eine statistische Analyse herangezogen.[Ota1997, Ota1997b]

Für die Nickel-katalysierte Methanbildung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird von Agnelli auf Basis von SSITKA und DRIFTS die Adsorption des Wasserstoffs an einem freien Aktivzentrum als geschwindigkeitsbestimmend vorgeschlagen.[Agn1998] Efstathiou nimmt dagegen an, dass die Dissoziation von CO geschwindigkeitsbestimmend sei und begründet dies mit dem hohen Bedeckungsgrad der Oberfläche mit CO im Vergleich zu  $\text{CH}_x$ . [Efs1997] Bestätigend konnte von Goodwin *et al.* an einem Platinkatalysator gezeigt werden, dass die Dotierung mit Kalium bei niedrigen Temperaturen den geschwindigkeitsbestimmenden CO-Bindungsbruch und so die Reaktionsrate beschleunigt, während  $\text{K}^+$  bei hohen Temperaturen zu einer Blockierung von Aktivzentren führt, ohne die Aktivierungsbarriere und Reaktionsrate dabei zu beeinflussen.[Baj1997]

Dieselbe Gruppe hat auch erstmals den Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks und der Temperatur auf die Oberflächenintermediate dieser Reaktion an Ruthenium auf  $\text{SiO}_2$  untersucht und verschiedene Intermediate in Abhängigkeit vom Partialdruck beobachtet.[Baj1997b]. Biloen sieht die Ursache für die Steigerung der Methanbildungsgeschwindigkeit in der Konzentrationserhöhung der zu Methan führenden Oberflächenintermediate mit wachsendem Wasserstoffpartialdruck.[Pan2002, Pan2003]

Die Untersuchungen von Biloen zum Kettenlängenwachstum bei der Fischer-Tropsch-Synthese zeigen, dass mit transienten Techniken zudem die Bestimmung der

Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten der für die Kettenlängenverteilung (Schulz-Flory-Verteilung) relevanten Elementarschritte (Kettenlängenwachstum und Abbruchreaktion) ermöglicht wird, während ein stationäres Experiment nur deren Quotient ( $k_p/k_t$ ) liefert.[Bil1983b, Zha1986] Das Kettenwachstum über carbidische  $\text{CH}_x$ -Spezies (evtl.  $\text{CH}_2$ ) an der Katalysatoroberfläche ist dabei nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die Alkoholbildung wird als Abbruchreaktion, z. B. durch CO-Insertion, eingestuft.[Dij2001]

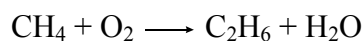
Der Einfluss der Aktivierungsmethode auf die katalytische Aktivität wird von Goodwin einer unterschiedlichen Zahl ausgebildeter Aktivzentren zugeschrieben.[Sud2003] Auch der Einfluss von Wasser auf die Fischer-Tropsch-Synthese wurde untersucht. Rothaemel sieht die Ursache für die Desaktivierung des eingesetzten Kobaltkatalysators ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in der Abnahme der Aktivzentren bedingt durch die Oxidation metallischer Zentren mit Wasser.[Rot1997]

#### 4.2.5 Partialoxidationen

Um einige Beispiele aufzuzeigen, in denen Isotopenexperimente erfolgreich zur Studie von Partialoxidationen angewendet wurden, wird zunächst auf die Partialoxidation von Methan und anschließend auf die der Acroleinoxidation verwandte Propenoxidation eingegangen, bevor schließlich die Ergebnisse einer vorangegangenen Isotopenaustauschstudie der hier behandelten mischoxidkatalysierten Acroleinoxidation zusammengefasst werden.

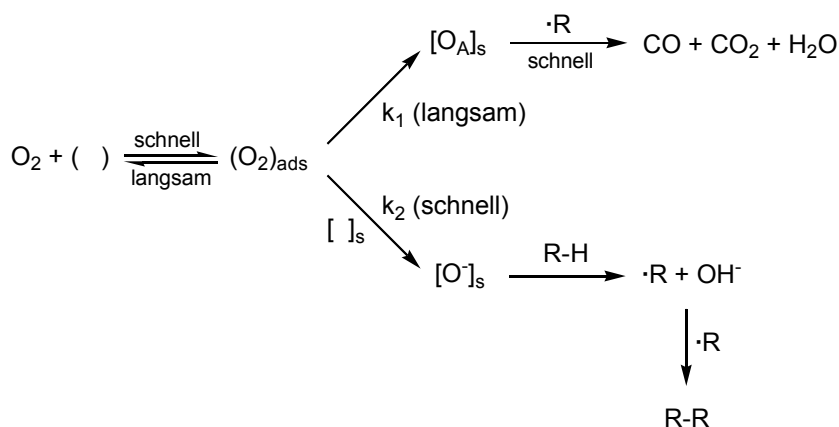
##### 4.2.5.1 Oxidative Kupplung von Methan

Die Partialoxidation von Methan zeichnet sich durch einen teilweise radikalisch verlaufenden Mechanismus aus, der über Kupplung von Methylradikalen zu Ethan und ggf. höheren Alkanen führt:





Ekstrom hat die Reaktion an Samariumoxid mit Isotopenpulsexperimenten studiert.[Eks1988, Eks1988b, Eks1989] Dabei wurden  $\text{CD}_4$ ,  $^{18}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$  eingesetzt. Die experimentellen Ergebnisse werden durch zwei unterschiedliche Sauerstoffspezies –  $[\text{O}^-]_s$  und das nicht näher spezifizierte  $[\text{O}_A]_s$  – interpretiert, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus adsorbiertem Sauerstoff  $(\text{O}_2)_{\text{ads}}$  gebildet werden (Abb. 4-8). Die langsam gebildete Spezies  $[\text{O}_A]_s$  reagiert schnell zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  ab, während  $[\text{O}^-]_s$  über H-Abstraktion zur Bildung von Alkylradikalen und durch deren Rekombination zum höheren Alkan führt. Die Totaloxidation erfolgt dabei über die sequentielle Dehydrierung (C-H-Bindungsbruch) unter Bildung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche.[Efs1997]



**Abb. 4-8:** Reaktionsschema der Partialoxidation von Methan nach Ekstrom.[Eks1989]

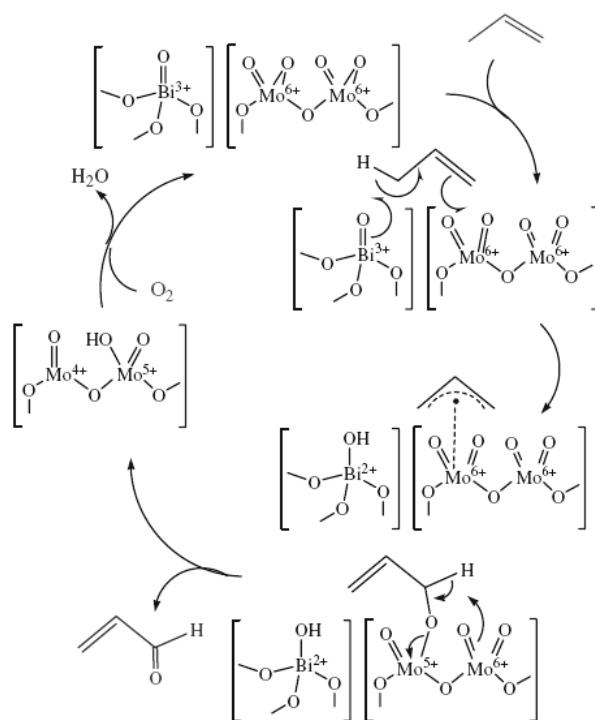
Der schnell erfolgende Einbau des adsorbierten Sauerstoffs in das Gitter als  $[\text{O}^-]_s$  entsprechend dem Mechanismus von Winter [Win1968] und der damit kaum vorhandene Sauerstoff  $[\text{O}_A]_s$  an der Oberfläche werden für die niedrige Selektivität zu  $\text{CO}_x$  verantwortlich gemacht. Als Begründung für den nicht detektierbaren Sauerstofftausch wird wie von Hirota ein Adsorptionsgleichgewicht mit kleiner Geschwindigkeitskonstante für die Desorption formuliert.[Eks1989]

Ferner konnte gezeigt werden, dass der größte Teil des adsorbierten Methans gar nicht an der Reaktion teilnimmt. Die Reaktion läuft vielmehr über eine kleine Anzahl sehr aktiver Zentren. Die Untersuchungen mit deuteriertem Methan stützen diese Annahme, da unmittelbar nach dem Sprung die Bildung von  $\text{C}_2\text{D}_6$  zu beobachten ist. Der Umsatz ist, wie oben beschrieben, durch die Sauerstoffeinbaugeschwindigkeit in den Katalysator limitiert.

## 4.2.5.2 Propenoxidation

Für den Mechanismus der Propenoxidation zu Acrolein wurde bereits 1964 durch den Einsatz von deuteriertem Propen die H-Abstraktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert.[Ada1964]

Zwanzig Jahre später haben Keulks *et al.* die Propenoxidation zu Acrolein an Antimon-Mischoxiden und Bismutmolybdaten studiert.[Keu1983, Keu1986, Keu1989, Kre1978, Kre1980, Mon1981] Dabei wurden  $^{18}\text{O}_2$  sowie deuteriertes und  $^{13}\text{C}$ -markiertes Propen eingesetzt. Aus den Isotopenexperimenten, ergänzt um weitere kinetische Analysen zur Bestimmung der Reaktionsordnung, wurde für die Propenoxidation ein Redox-Mechanismus unter Beteiligung von Festkörpersauerstoff nach Mars-van-Krevelen abgeleitet. Der Katalysezyklus der Propenoxidation an Bismutmolybdaten ist von Grasselli eingehend untersucht worden und in Abb. 4-9 gezeigt.[Gra2001, Gra2002, Gra2003]



**Abb. 4-9:** Mechanismus der Propenoxidation an Bismutmolybdat-Katalysatoren.[Gra2003]

Die Abstraktion des allylischen Wasserstoffs als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Acroleinbildung konnte von Keulks durch Einsatz von partiell deuteriertem Propen ( $\text{CD}_3\text{--CD=CH}_2$ ) und die Beobachtung des kinetischen Isotopeneffekts bestätigt werden. Auf den Angriff am Wasserstoffatom folgt der Sauerstoffeinbau in das Allylintermediat. Durch die Markierung des Sauerstoffs wurde ermittelt, dass mindestens zwei Atomlagen des Mischoxids an der Propenoxidation beteiligt sind. Für die Kalkulation der an der Bildung eines Oxygenats beteiligten Menge an Katalysatorsauerstoff wurde der Anteil an  $^{18}\text{O}$  im Produkt zum Anteil im Sauerstoff-Feed ins Verhältnis gesetzt:[Keu1986]

$$\frac{\frac{n_{^{18}\text{O}}}{n_{\text{O,ges}}} \text{ in Produkt}}{\frac{n_{^{18}\text{O}}}{n_{\text{O,ges}}} \text{ in O}_2} = 1 - e^{\frac{-F \cdot t}{V}} \quad 4-30$$

mit  $F$  : Gesamtfluss an O durch den Katalysator (= O in Produkten am Ausgang)

$t$  : Zeit der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$

$V$  : Stoffmenge des an der Produktbildung beteiligten Katalysatorsauerstoffs

Der Katalysator wird also nach einem Geschwindigkeitsansatz erster Ordnung als exponentiell abnehmendes Sauerstoffreservoir betrachtet. Der Quotient aus  $F$ , dem Sauerstoffstrom durch Ein- und Ausbau, und  $V$ , der Menge des an der Produktbildung beteiligten Katalysatorsauerstoffs, entspricht dabei der Zeitkonstante. Aus der Auftragung von

$$-\ln \left[ 1 - \frac{\frac{n_{^{18}\text{O}}}{n_{\text{O,ges}}} \text{ in Produkt}}{\frac{n_{^{18}\text{O}}}{n_{\text{O,ges}}} \text{ in O}_2} \right] \quad 4-31$$

gegen die Zeit  $t$  resultiert eine Gerade mit der Steigung  $F/V$  und ermöglicht so die Bestimmung der jeweils beteiligten Sauerstoffmenge. In dieser Darstellung bedeutet ein Wert von 0, dass in einer reinen  $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre ausschließlich  $^{16}\text{O}$  im Produkt gefunden wird, ein Wert von 1 entspricht einem  $^{18}\text{O}$ -Anteil von ca. 63 %. Für das reine Bismutmolybdat zeigt sich, dass sowohl Acrolein als auch Kohlendioxid ausschließlich aus Festkörpersauerstoff gebildet werden. Dabei ist die Menge des zu Verfügung

stehenden Sauerstoffs für beide Reaktionen identisch. Berechnungen von Keulks ergeben, dass bei 450 °C sämtlicher im Katalysator gebundene Sauerstoff an der Bildung von Acrolein beteiligt ist. Dadurch wird das Vorhandensein eines separaten Sauerstoff-Pools für die CO<sub>2</sub>-Bildung endgültig ausgeschlossen.

Für die Acroleinbildung am Bismutmolybdat wird mit steigender Temperatur darüber hinaus ein Knick im Arrhenius-Plot beschrieben, der durch die gekoppelte Kinetik von Katalysatorreduktion und -reoxidation erklärt wird. Oberhalb 430 °C ist die Reduktion limitierend ( $E_a = 84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), darunter die Reoxidation ( $E_a = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). [Mon1981] Die Bildung von CO<sub>2</sub> ist komplexer. Bei niedriger Temperatur wird für Kohlendioxid an Bismutmolybdaten der theoretische Wert für den Isotopeneffekt ( $k_H/k_D = 1,8$ ) erreicht, so dass CO<sub>2</sub> im Wesentlichen durch die Folgeoxidation von Acrolein (Propen → Acrolein → CO<sub>2</sub>) entsteht, da das Allylintermediat schnell zu Acrolein abreagiert. [Keu1986] Bei hoher Temperatur, wenn die Desorption von Acrolein nicht limitierend ist, wird ein signifikanter Teil an CO<sub>2</sub> über die parallel verlaufende Oxidation fest adsorbierter Kohlenwasserstoffablagerungen (Propen → CO<sub>2</sub>) produziert.

Auch der Einfluss von Wasser auf die heterogen katalysierte Partialoxidation von Olefinen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde durch den Einsatz von isotope markierten Edukten (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) beleuchtet. So schreibt Zanthoff dem Wasserdampf im Feed vor allem zwei Effekte zu: [Zan1998] zum einen die Förderung der Desorption der Intermediate durch Konkurrenzadsorption, durch welche die Folgeoxidation zu CO<sub>x</sub> eingeschränkt wird, und zum anderen die begünstigte Reoxidation des Katalysators durch dissoziative Adsorption von Wasser an verbrückten M-O-M-Zentren:



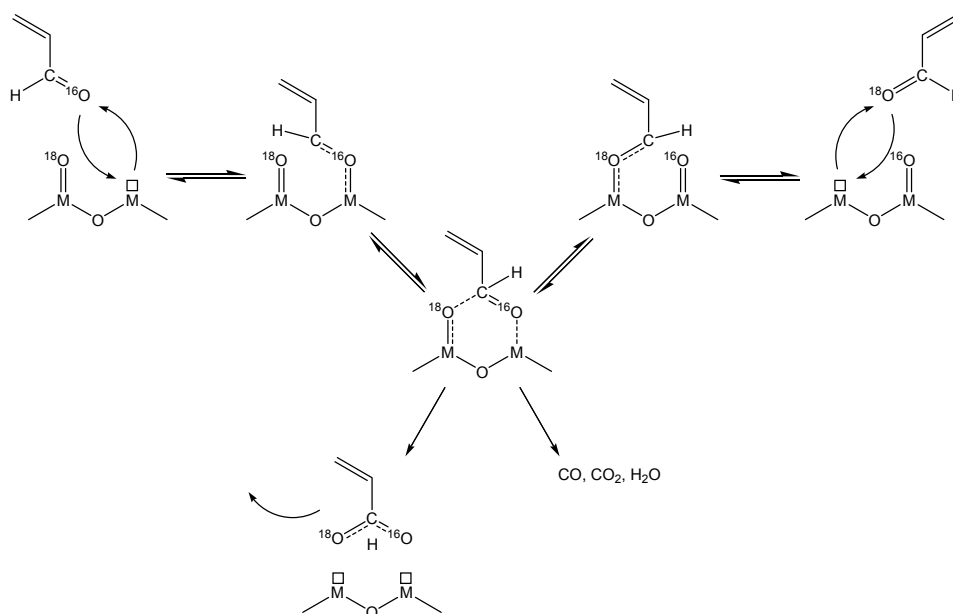
Der Bindungsbruch der an der Oberfläche gebildeten Hydroxylgruppen kann wiederum freie Zentren für die Sauerstoffaktivierung generieren und so die Selektivoxidation begünstigen:



$^{18}\text{O}$  aus Wasser wurde in allen Produkten gefunden. Zu Beginn der Reaktion, d. h. direkt nach der Substitution von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , ist der relative Anteil an  $^{18}\text{O}$  in den Produkten Null, steigt aber mit der Versuchsdauer. Eine direkte Beteiligung des Wassers am Schritt der Sauerstoffinsertion schließt Zanthoff daher aus, während Suprun Wasser als Reaktant deklariert.[Sup2005]

#### 4.2.5.3 Acroleinoxidation

Erste Isotopenaustauschexperimente am System Acrolein-Sauerstoff-Mo/V/W-Mischoxid wurden von Fehlings und Ott durchgeführt.[Kra2002, Ott2004, Dro2005] Ott wendete die SSITKA auf die Oxidation von Acrolein an einem Mischoxid der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{7,5}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  an. Durch eine Reihe von Isotopenaustauschexperimenten im Leerrohr wurde zunächst die Gasphasenreaktion untersucht und ein Temperaturbereich für die SSITKA ermittelt, in dem keine Überlagerung der oberflächenkatalysierten Reaktion durch die Gasphasenreaktion existiert. Durch GC-MS-Analyse des Produktstroms während der Oxidation von Acrolein am Katalysator ( $T = 360\text{ °C}$ ) wurden neben Acrolein und Acrylsäure keine weiteren organischen Komponenten mit signifikanter Intensität gefunden.



**Abb. 4-10:** Vorschlag für den Mechanismus des Sauerstoffaustauschs am Acrolein und die Säurebildung.[Ott2004]

Als wichtiges Ergebnis wird die Austauschreaktion des Carbonylsauerstoffs von Acrolein am Katalysator beschrieben (Abb. 4-10). Eine Austauschreaktion zwischen Gasphasensauerstoff und dem Mischoxid konnte dagegen ausgeschlossen werden. Über eine Modellierung der Kinetik auf Basis eines CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) wurden die Ergebnisse untermauert. Darin berücksichtigt werden der Isotopenaustausch des Acroleins, die Oxidation zu Acrylsäure, Kohlenmonoxid und -dioxid am Katalysator sowie die Reoxidation des Mischoxids. Eine Untersuchung der Oxygenate, insbesondere der Acrylsäure, auf sekundäre Austauschreaktionen, die die Kinetik der Oxidation überlagern könnten, erfolgte nicht.

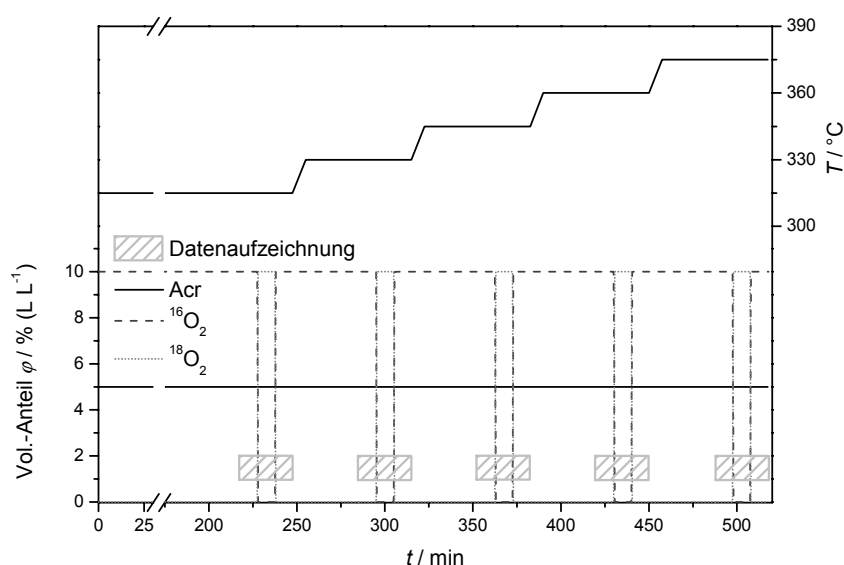
## 4.3 Experimentelles


### 4.3.1 Isotopenaustauschexperimente mit Acrolein und $^{18}\text{O}_2$

Für die transienten Isotopenexperimente werden 50 mg des Katalysators in einem Quarzglas-Mikroreaktor mit 4 mm Innendurchmesser fixiert, der Gesamtvolumenstrom beträgt  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . Die Versuchsanlage sowie die eingesetzten Gase sind in Kapitel 3.3 beschrieben. Über ein Massenspektrometer (GAM 400 der Fa. InProcess) werden die verschiedenen isotopenmarkierten Spezies quantifiziert und aufgezeichnet (Kapitel 3.3.1.4). Ein differentiell gepumptes Gaseinlasssystem zum MS und die minimierte Prozessgasstrecke reduzieren die Verweilzeit der Gase im Leitungssystem. Unter stationären Bedingungen wird eines der Edukte im Feed gegen ein isotopenmarkiertes Äquivalent sprunghaft ersetzt und – wie in Abb. 4-4 skizziert – die Antwort des Reaktionssystems beobachtet. Der Austausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  bzw. umgekehrt erfolgt über einen Vierwegehahn kurz vor dem Reaktor. Die Steigung der Relaxationskurven und die sich einstellende Isotopenverteilung im Produktspektrum werden ausgewertet.

Die für die SSITKA eingesetzten Katalysatoren werden entsprechend dem in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Temperaturprogramm eingefahren. Allerdings wird der dritte Reaktionszyklus durch eine mehrstündige Vorlaufphase bei  $315^\circ\text{C}$  unter Reaktionsgas (5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein, 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff) substituiert. Anschließend wird die Datenaufnahme gestartet und 10 min später der Sauerstoffstrom sprunghaft für 10 min auf  $^{18}\text{O}_2$  umgeschaltet. Nach Rückschalten und weiteren 10 min unter  $^{16}\text{O}_2$ , um durch

Vergleich der transienten Verläufe nach Hin- und Rücksprung die Reversibilität zu bestätigen, wird die Datenaufnahme gestoppt und der nächste Temperatursollwert eingestellt; mit einer Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  wird auf die zweite von insgesamt fünf Temperaturen (Ofentemperatur 315, 330, 345, 360, 375 °C) geheizt. 30 min nach Erreichen des Temperatursollwerts wiederholt sich die Prozedur ab dem Start der Datenaufnahme. So werden nacheinander die fünf Messungen abgearbeitet. In Abb. 4-11 ist der vollständige Versuchsablauf visualisiert, der im Anschluss an die zyklische temperaturprogrammierte Vorbehandlung (vgl. Kapitel 3) stattfindet.



**Abb. 4-11:** Temperaturprogramm (oben) und Feed-Zusammensetzung (unten) der SSITKA; die Intervalle der Datenaufzeichnung sind schraffiert (  ) angedeutet.

#### 4.3.1.1 Gasphasenreaktion im Leerrohr

Für das Gasphasenexperiment wird die entsprechende Reaktortemperatur (380 °C) unter Inertgas angefahren und anschließend das Gasmisch von 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff in Argon zudosiert. Nach einer kurzen Einlaufphase wird die Datenaufzeichnung gestartet, 10 min später auf  $^{18}\text{O}_2$  umgeschaltet und nach weiteren 10 min zurück auf  $^{16}\text{O}_2$  geschaltet.

#### 4.3.1.2 Gasphasen-Hold-up

Helium wird als inerte Tracer dem  $^{18}\text{O}_2$ -Feed beigemischt, um den Gasphasen-Hold-up zu erfassen (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Für dieses separat durchgeführte Experiment wurde die Anlage leicht modifiziert. So wird über den Vierwegehahn von  $^{16}\text{O}_2$  und Argon auf  $^{18}\text{O}_2$  und 5 % Helium in Argon geschaltet. Dieser mit Inertgas verdünnte Sauerstoffstrom wird in einem T-Stück mit dem mit Acrolein gesättigten Trägergasstrom vereinigt und auf den Reaktor geleitet. Die Heliumkonzentration ( $< 2\%$  im Gesamtstrom) ist nicht groß genug, um die Stationarität der Reaktion während des Sprungs zwischen  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  zu stören. Als Katalysator wurde das Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  eingesetzt.

#### 4.3.1.3 Katalysatorreihenuntersuchung

Das oben beschriebene SSITKA-Experiment wird an den reinen Oxiden und jedem der acht Katalysatoren der Wolframvariationsreihe (Tab. 3-3) durchgeführt, die auch in den temperaturprogrammierten Reaktionen analysiert wurden. Die Proben werden während der gesamten Versuchsdauer – ab der mehrstündigen Vorlaufphase – von dem Acrolein-Sauerstoffgemisch durchströmt.

#### 4.3.2 Variation des Sondenmoleküls

Neben Acrolein werden auch verschiedene andere Sondenmoleküle eingesetzt. Im Einzelnen sind das die Oxygenate Acrylsäure, CO,  $\text{CO}_2$  und Wasser sowie das gesättigte Acroleinanalogon Propionaldehyd. Der Ablauf der Experimente entspricht dabei exakt dem oben für die SSITKA mit Acrolein und Sauerstoff beschriebenen. Es werden 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  und 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) des variierten Edukts dosiert.



## 4.4 Ergebnisse und Diskussion der Isotopenaustauschexperimente

In jedem der nachfolgenden Experimente werden unter stationären Bedingungen 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff und 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Acrolein – mit Ausnahme der Eduktvariation – in Argon dosiert. Die SSITKA bei unterschiedlichen Temperaturen<sup>1</sup> ( $315 \leq T \leq 375 \text{ °C}$ ) soll detaillierte Informationen über die Kinetik des Sauerstoffaustauschs und dessen Aktivierung sowie den Einfluss der Wolframdotierung auf die Zahl der gebildeten Oberflächenintermediate und deren intrinsische Aktivität liefern.

Die Auswertung der Massenspektren nach dem sprunghaften Tausch des Sauerstoffs gegen sein schweres Isotop beginnt mit einer qualitativen Betrachtung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs für jede Spezies. Deutlich wird dabei die zunehmende Komplexität der Massenspektren mit den sich überlagernden Fragmentierungsmustern. In der Gasphasenreaktion treten neben den Edukten Acrolein und Sauerstoff lediglich  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$  auf, die Isotopenverteilung unter  $^{18}\text{O}_2$ -Einfluss ist noch überschaubar. In Gegenwart eines Katalysators ist dagegen zum einen ein Massensignal bei  $m/z = 58$  zu beobachten, das auf  $^{18}\text{O}$ -markiertes Acrolein zurückzuführen ist, zum anderen wird Acrylsäure gebildet, bei der wie bei  $\text{CO}_2$  drei unterschiedlich markierte Spezies erfasst werden. So müssen allein 16 Massenpeaks ( $M^+$ ) unter den sich überlagernden Fragmentierungsmustern aufgelöst und quantifiziert werden.

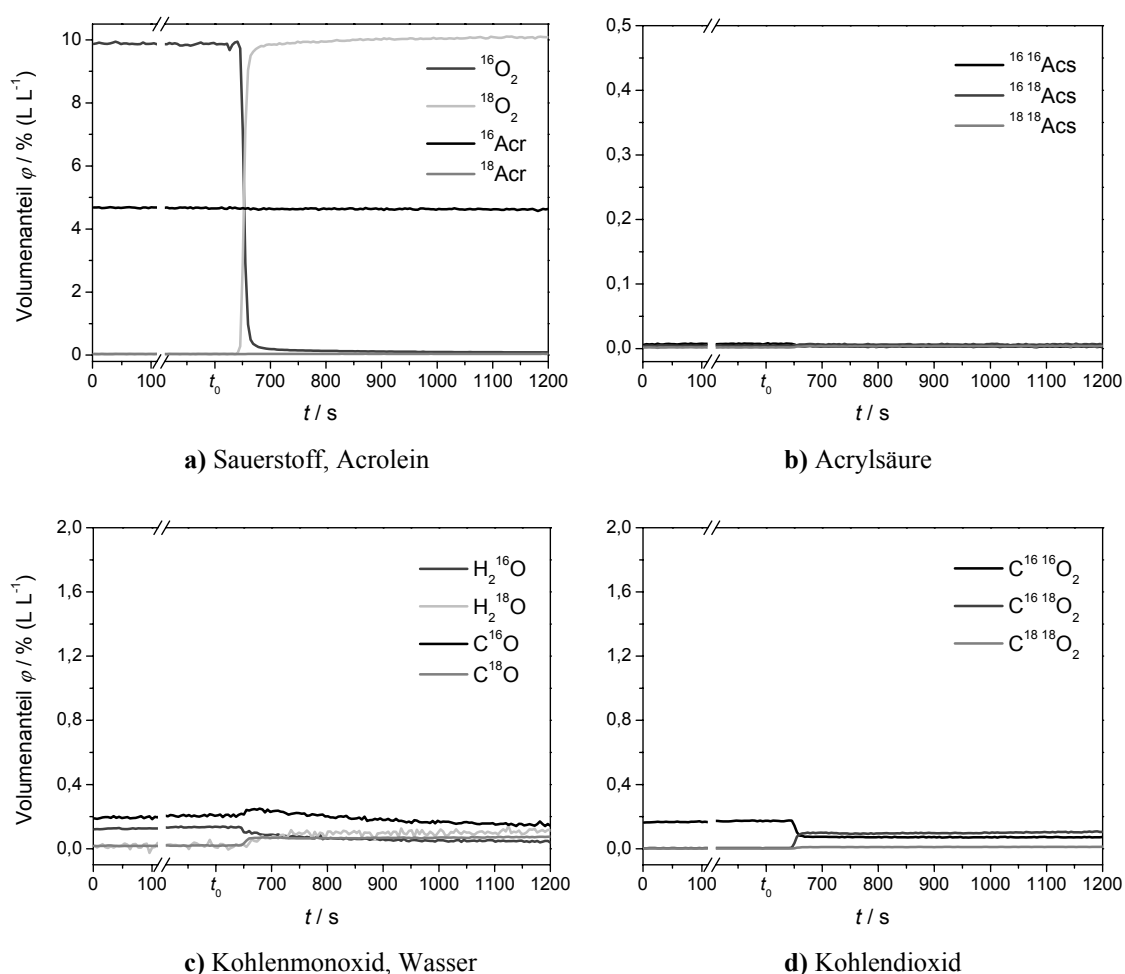
Im ersten und zweiten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt die Analyse der Gasphasenreaktionen im Leerrohr und des Gasphasen-Hold-up als Grundlage für die nachfolgenden Isotopenaustauschexperimente. Um Trends in der Katalysatorreihe aufzuzeigen, wird im dritten Abschnitt des Kapitels verglichen, mit welcher Geschwindigkeit  $^{18}\text{O}$  in Acrolein und die Oxidationsprodukte eingebaut wird und welche Isotopomerenverhältnisse sich bis zum Rücksprung einstellen. Die Ergebnisse der nachfolgenden Isotopenaustauschstudien an den reinen Oxiden sowie unter Variation der Edukte runden schließlich das Bild der *in situ* am Mischoxid ablaufenden Prozesse ab.

---

<sup>1</sup> Alle im Folgenden diskutierten Temperaturen sind Ofentemperaturen, die Temperatur in der Katalysatorschüttung weicht aufgrund der Exothermie der Reaktionen je nach Umsatz um bis zu 7 K ab.

#### 4.4.1 Gasphasenreaktionen im Leerrohr

Das Gasphasenexperiment stellt sicher, dass die beobachteten Produktspezies nicht auf Vorgänge in der Ionenquelle des Massenspektrometers oder auf Gasphasenaustausch zurückzuführen sind. Anhand der temperaturprogrammierten Reaktion im Leerrohr konnte eine Überlagerung der oberflächenkatalysierten Reaktion durch Gasphasenreaktionen bis 360 °C ausgeschlossen werden (Kapitel 3.5.1.1). Eine SSITKA bei 380 °C im Leerrohr gibt Aufschluss über weitere in der Gasphase auftretende (Isotopenaustausch-) Reaktionen (Abb. 4-12).



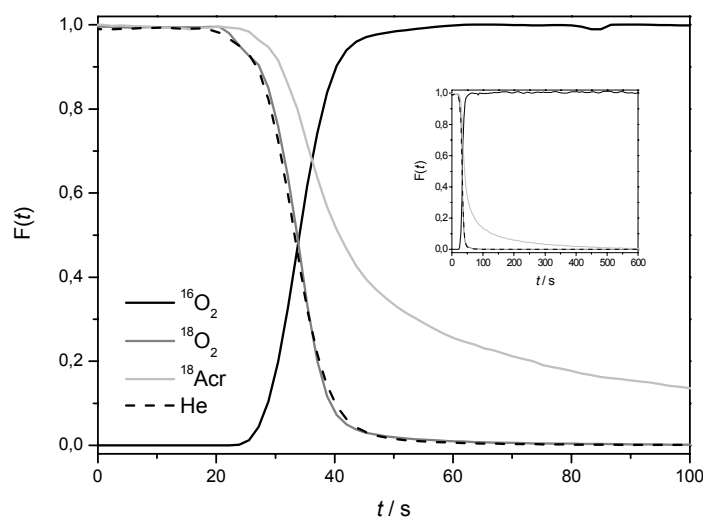
**Abb. 4-12:** Leerrohrmessung mit 5 % (L L<sup>-1</sup>) Acrolein und 10 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff in Argon,  $T = 380$  °C. Konzentrationsverläufe der Edukte (a) und Produkte (b-d) gegen die Zeit. Nach 600 s ( $t_0$ ) wird im Eingangsstrom  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  substituiert. Die Verweilzeit vom Vierwegehahn bis zum Massenspektrometer beträgt etwa 50 s ( $\Delta t$ ).

Der Umsatz an Acrolein beträgt bei 380 °C etwa 5 %. CO und CO<sub>2</sub> werden zu ähnlichen Teilen gebildet. Das nach dem Sauerstoffsprung zunächst steigende CO-Signal ist auf

eine Anreicherung von Luftstickstoff ( $m/z = 28$ ) in der Leitung zwischen dem Massendurchflussregler für  $^{18}\text{O}_2$  und dem Schaltorgan zurückzuführen, die in diesem Experiment vor dem Sprung nicht ausreichend gespült wurde. Das erklärt auch das langsame *Ausbluten* des  $^{16}\text{O}_2$  nach dem Sprung. Ein Isotopenaustausch in Acrolein oder die Bildung von Acrylsäure konnten bis zu dieser Temperatur nicht beobachtet werden.

#### 4.4.2 Bestimmung des Gasphasen-Hold-up

Der Gasphasen-Hold-up und die Abweichung des Isotopensprungs vom idealen Dirac-Verhalten werden quantifiziert, um nach Abzug dieser Verweilzeitelemente die tatsächliche Oberflächenverweilzeit der Reaktionsintermediate errechnen zu können. Für diese Bilanzierung der SSITKA werden die Rohdaten (Konzentrationsverläufe) vom MS verwendet. Die Transienten werden normiert, indem zunächst die Basislinie abgezogen (der Wert der unmarkierten Komponenten nach 600 s unter  $^{18}\text{O}_2$  ist konstant) und anschließend jeder Datenpunkt durch die maximale Intensität des entsprechenden Transienten dividiert wird.

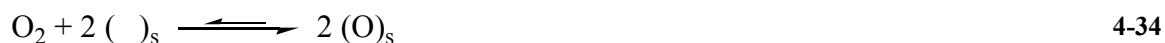


**Abb. 4-13:** Normierte Gasphasenkonzentrationen am Reaktorausgang während der SSITKA mit He als inertem Tracer an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ ,  $T = 345\text{ °C}$ . Der Sauerstoffsprung im Feed erfolgt bei  $t = 0\text{ s}$ . Das Inset zeigt den Zeitintervall bis zur Stationarität des Acroleinsignals.

Die normierten Gasphasenkonzentrationen der einzelnen Spezies  $F(t)$  sind als Funktion der Zeit aufgetragen, wie in Kapitel 4.2.1 eingeführt wurde. Abb. 4-13 zeigt den

Ausschnitt einer SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  unter Zusatz von Helium als inertem Tracer zum  $^{18}\text{O}_2$ -Strom. Unter stationären Bedingungen wird durch Integration die Oberflächenverweilzeit ( $\tau$ ) von Acrolein und den Produkten als Fläche zwischen der normierten Heliumantwort und der des markierten Produkts bestimmt.

Ein beachtenswertes Ergebnis dieser Messung ist, dass die Sauerstoffkurve deckungsgleich mit dem normierten Heliumsignal ( $\tau_{\text{He}} = \tau_{\text{O}_2} = 33 \text{ s}$ ) verläuft. Demnach geht die Oberflächenverweilzeit  $\tau$  von Sauerstoff am Katalysator gegen Null. Sauerstoff, der einmal an der Oberfläche adsorbiert ist, wird dissoziativ in den Katalysator und die Reaktionsprodukte eingebaut, eine Desorption molekularen Sauerstoffs findet jedoch nicht statt. Dies wird bestätigt durch das Ausbleiben gemischtmarkierten Sauerstoffs ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ). Erklärt werden kann dies durch die in der Literatur beschriebene hohe Adsorptionswärme, die das Gleichgewicht der Reaktion

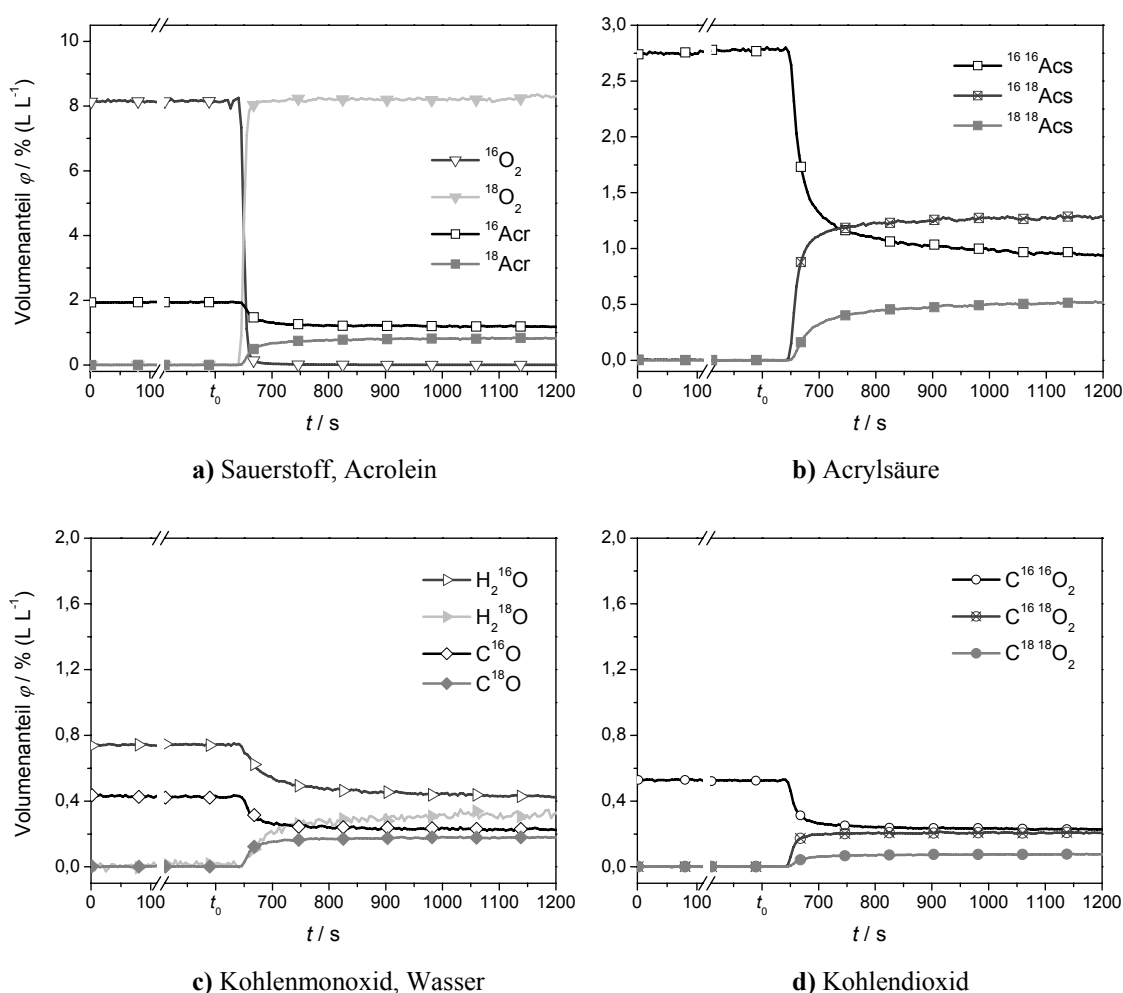


weit auf die Seite der Adsorption am Festkörper verschiebt.[Hir1968]

Als Konsequenz dieser Messung kann auf den Zusatz eines inerten Tracers in den Isotopenexperimenten verzichtet werden. Die am Reaktorausgang via MS gemessene Verweilzeit des molekularen Sauerstoffs gibt in guter Näherung das Verweilzeitverhalten der Leitungen und Anlagenteile außerhalb der Katalysatorschüttung wieder. Für Sauerstoff wurde über alle 80 SSITKA-Experimente und den betrachteten Temperaturbereich eine konstante Verweilzeit ( $\tau_{\text{m}} = 51 \pm 1,5 \text{ s}$ ) gefunden. Diese gegenüber dem Experiment mit Helium um ca. 20 s erhöhte Verweilzeit ist durch die geringere Flussrate ( $2 \text{ mL min}^{-1} \text{ O}_2$  statt  $2 \text{ mL min}^{-1} \text{ O}_2$  und  $7,4 \text{ mL min}^{-1} \text{ Ar}$ ) zwischen dem Schaltorgan und dem T-Stück, in dem der Sauerstoff mit dem acroleingesättigten Restgas zusammengeführt wird, verursacht.

#### 4.4.3 SSITKA an Mischoxiden mit variiertem Wolframanteil

Wird der Sauerstoff  $^{16}\text{O}_2$  im stationären Betrieb sprunghaft durch  $^{18}\text{O}_2$  ersetzt, zeigt sich an allen Katalysatoren mit variiertem Wolframgehalt ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $0 \leq c \leq 5$ ) qualitativ derselbe Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Abb. 4-14 zeigt exemplarisch den Verlauf am Katalysator mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei  $345^\circ\text{C}$ . Nach  $600\text{ s}$  ( $t = t_0$ ) wird über den Vierwegehahn  $^{16}\text{O}_2$  durch  $^{18}\text{O}_2$  substituiert. Während der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  ( $t > t_0$ ) wird weder gemischtmarkierter Sauerstoff  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  ( $m/z = 34$ ) noch unmarkierter Sauerstoff nachgewiesen. Zwischen molekularem Sauerstoff der Gasphase und dem Festkörper findet demnach kein Austausch statt.

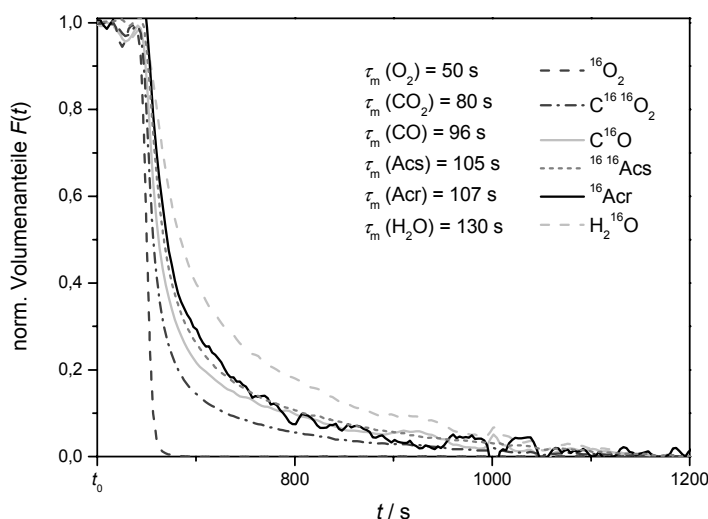


**Abb. 4-14:** SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ . Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und Produkte (b-d). Nach  $600\text{ s}$  ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

Acrolein tauscht seinen Carbonylsauerstoff rasch an der Katalysatoroberfläche, ohne zwangsläufig zu einem der Oxidationsprodukte abzureagieren. Der Einbau des Sauerstoffisotops  $^{18}\text{O}$  in die Acrylsäure erfolgt parallel dazu. Es entstehen sowohl das einfach, als auch das zweifach isotoopenmarkierte Produkt, letzteres allerdings in geringerem Maße. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, unterscheiden sich die Totaloxidationsprodukte in der Geschwindigkeit, in der sie ihre stationären Endwerte erreichen. Die Konzentration des isotoopenmarkierten CO steigt im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  langsamer. Demnach unterscheiden sich entweder die Pools der für die Produktbildung zur Verfügung stehenden Sauerstoffzentren oder die Intermediate zur Bildung von CO besitzen eine längere Verweilzeit an der Katalysatoroberfläche.

#### 4.4.3.1 Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs

Im Folgenden sollen der Einfluss des Katalysators auf die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs und die Isotopenverteilung im Produktspektrum betrachtet werden. Einflussnehmende Faktoren sind die Zahl der aktiven Zentren, die Verweilzeit der Intermediate an der Katalysatoroberfläche, die Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion und der Reoxidation der Aktivzentren durch Gasphasen- oder Bulksauerstoff.

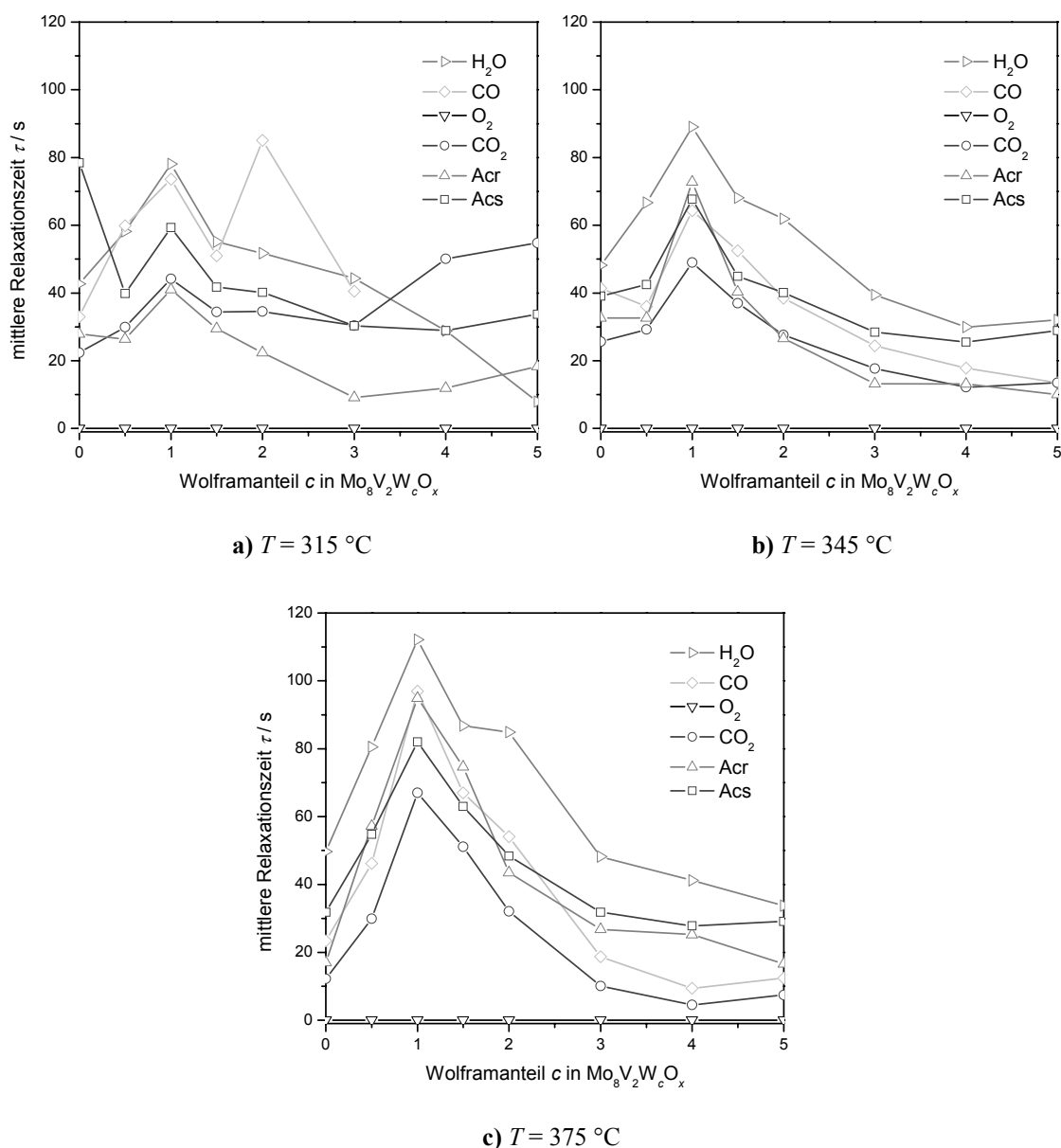


**Abb. 4-15:** Normierte Relaxationskurven von Sauerstoff, Acrolein, Acrylsäure, CO,  $\text{CO}_2$  und Wasser am Beispiel des Katalysators mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ,  $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$ . Angegeben sind die gemessenen Relaxationszeiten  $\tau_m / \text{s}$ .

Die normierten Gasphasenkonzentrationen  $F(t)$  (vgl. Kapitel 4.4.2) von Acrolein, Sauerstoff und den verschiedenen Produkten sind beispielhaft in Abb. 4-15 gezeigt. Aus dem Verlauf der Sauerstoffkurve ist ersichtlich, dass die mittlere Verweilzeit vom Vierwegehahn bis zum Massenspektrometer etwa 50 s beträgt (vgl. Abb. 3-5). Die Verweilzeit des Sauerstoffs über den mit Katalysator gefüllten Reaktor unterscheidet sich nicht messbar vom Leerrohrexperiment (Abb. 4-12 a). Die gemessenen Verweilzeiten der übrigen Komponenten liegen zwischen 30 s ( $\text{CO}_2$ ) und 80 s ( $\text{H}_2\text{O}$ ) über der des Sauerstoffs.

Der Temperatureinfluss auf die verschiedenen Komponenten ist unterschiedlich ausgeprägt. In Abb. 4-16 sind die um den Gasphasen-Hold-up bereinigten Relaxationszeiten für Acrylsäure, Acrolein, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser bei 315, 345 und 375 °C aufgetragen. Diese Darstellung zeigt deutlich, dass die Konzentration der unmarkierten Produkte unterschiedlich schnell absinkt. Bei 315 °C sind die Messungen aufgrund der niedrigen Produktkonzentrationen und der geringen Sauerstoffaustauschraten noch verrauscht. Ab 345 °C weist unabhängig vom Katalysator Kohlendioxid die niedrigste und Wasser die höchste Relaxationszeit auf. Acrolein, Acrylsäure und Kohlenmonoxid liegen dazwischen. An  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  wurden für alle Komponenten die höchsten Werte für  $\tau$  gemessen. Darüber hinaus wird im Mittel eine mit der Temperatur steigende Relaxationszeit sämtlicher Komponenten über alle Katalysatoren hinweg gefunden.

Aus den um den Gasphasen-Hold-up bereinigten transienten Antworten lassen sich der Literatur nach direkt kinetische und mechanistische Informationen gewinnen. Relaxationskurven solcher Produkte, die nur eine adsorbierte Zwischenstufe durchlaufen, fallen unmittelbar nach dem Sprung exponentiell ab. Entsteht ein Produkt parallel aus mehreren Zwischenstufen, ergibt sich der Konzentrationsverlauf als Summe mehrerer Exponentialkurven. Eine S-förmige Kurve zeigt Produkte, die zwei serielle Pools durchlaufen.[Sha1995] Die in der Literatur beschriebenen Charakteristika gelten für „einfache“ – meist metallische – Katalysatorsysteme, in denen die isotope markierten Spezies nur in Form von Adsorbaten auf der Oberfläche vorkommen. Es gibt jedoch keine Aussagen zur Übertragbarkeit auf den Isotopentausch an den vorliegenden Mischoxiden.



**Abb. 4-16:** Um den Gasphasen-Hold-up korrigierte mittlere Relaxationszeiten  $\tau$  bei 315 °C (a), 345 °C (b) und 375 °C (c) als Funktion des Wolframanteils  $c$ . (Die Verbindungsgeraden dienen nur der optischen Orientierung.)

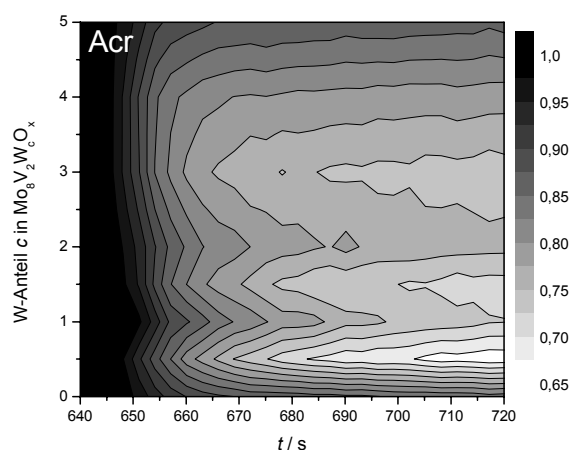
Die mit der Temperatur steigende Oberflächenverweilzeit spricht zunächst für eine abnehmende Aktivität der Oberflächenzentren (s. Kapitel 4.2.1.2). Der gesteigerte Umsatz würde auf eine Zunahme der Aktivzentren zurückgeführt werden. Allerdings handelt es sich bei den hier untersuchten Systemen um oxidische Vollkatalysatoren, so dass der Verlauf der Transienten mit steigender Temperatur zunehmend durch die Beteiligung von Sauerstoff aus tieferen Schichten des Katalysatorbulks beeinflusst wird. Dieser Sauerstoff aus dem Katalysatorinnern führt so zu einer Überbewertung der Anzahl



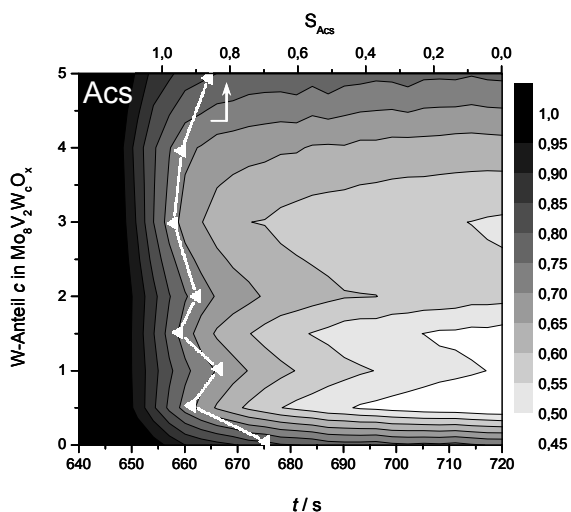
an Aktivzentren und einer Unterbewertung ihrer intrinsischen Aktivität. Eine Separation beider sich überlagernder Effekte – Beteiligung des Katalysatorbulks sowie Aktivität und Anzahl der Oberflächenzentren – ist nicht trivial und soll in Kapitel 5 über eine mathematische Modellierung erfolgen.

Die einfache Einteilung nach der Anzahl der parallel oder seriell zu einem Produkt führenden Intermediate ist demnach für das komplexe Netzwerk aus Parallel-, Folge- und Gleichgewichtsreaktionen und vor allem unter Berücksichtigung einer zunehmenden Beteiligung von Bulksauerstoff nicht möglich. Allerdings lassen sich gerade aus der Anfangsphase nach dem Sauerstoffsprung, solange die Beteiligung des Bulksauerstoffs noch gering ist, qualitativ wertvolle Erkenntnisse gewinnen. In den folgenden bereits aus Kapitel 3.5.2 bekannten Höhenliniendiagrammen ist die Konzentrationsabnahme der unmarkierten Komponenten Acrolein, Acrylsäure und  $\text{CO}_2$  unmittelbar nach dem Sprung in Abhängigkeit von der Zeit und der Katalysatorzusammensetzung aufgetragen (Abb. 4-17 bis Abb. 4-19). Alle Konzentrationen sind auf den Wert 1 (Division durch die Konzentration vor dem Sprung,  $c_{\text{st}}$ ) normiert und sind jeweils der Messung bei 345 °C entnommen. In das Diagramm der Acrylsäure ist außerdem die Selektivität aus den entsprechenden SSITKA Experimenten bei 345 °C eingeblendet.

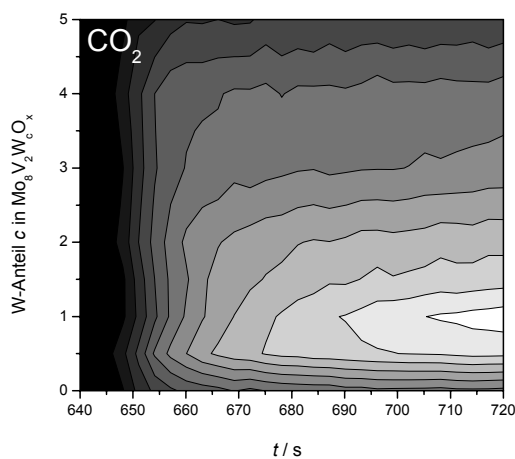
Das Diagramm der Acroleinkonzentration gegen Zeit und Katalysatorzusammensetzung (Abb. 4-17) zeichnet sich durch seine starke Ähnlichkeit zum Konzentrationsverlauf der Acrylsäure (Abb. 4-18) aus. Ein besonders schneller oder langsamer Isotopentausch wird bei beiden Komponenten an den gleichen Mischoxiden gefunden. Auffällig ist die schnelle Konzentrationsabnahme bei  $c = 0,5$ ;  $c = 1,5$  und  $c = 3$ . Diese Maxima korrelieren mit der Selektivitätskurve für Acrylsäure. Ihr Verlauf bei 345 °C in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung ist als weiße Linie in Abb. 4-18 dargestellt. Da es infolge des stationären Zustands während der SSITKA im Vergleich zu den TP-Reaktionen zu leichten Verschiebungen der Maxima entlang der Temperaturachse kommt, befindet sich im Anhang eine Gegenüberstellung der Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten, die aus den Konzentrationen der SSITKA im Temperaturbereich von 315 °C bis 375 °C berechnet wurden (Kapitel 7.3, Abb. 7-5 bis Abb. 7-7). Beim Vergleich der Diagramme von Acrolein und Acrylsäure mit dem für Kohlendioxid ergibt sich im Bereich der Mischoxide mit einem Wolframanteil  $0,5 \leq c \leq 1,5$  ein komplementäres Bild.



**Abb. 4-17:** Konzentration des unmarkierten Acroleins ( $^{16}\text{Acr}$ ) normiert auf den stationären Wert vor dem Sprung als Funktion der Zeit und der Katalysatorzusammensetzung,  $T = 345\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Abb. 4-18:** Konzentration der unmarkierten Acrylsäure ( $^{16}\text{Acs}$ ) normiert auf den stationären Wert vor dem Sprung in Abhängigkeit von Zeit und Katalysatorzusammensetzung,  $T = 345\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die weiße Linie zeigt die Selektivität zu Acrylsäure in Abhängigkeit vom Wolframanteil.



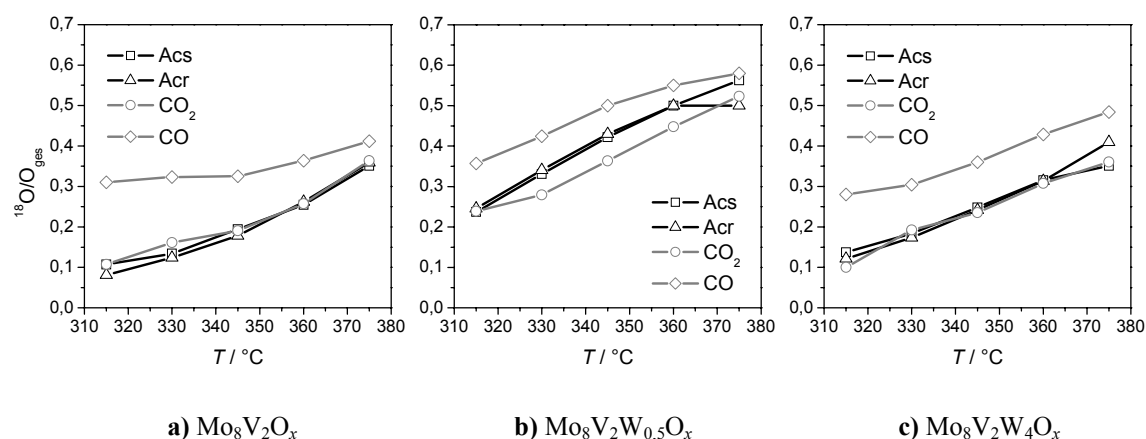
**Abb. 4-19:** Konzentration des unmarkierten Kohlendioxids ( $^{16}\text{CO}_2$ ) normiert auf den stationären Wert vor dem Sprung in Abhängigkeit von Zeit und Katalysatorzusammensetzung,  $T = 345\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Das Höhenliniendiagramm der CO<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 4-19) offenbart einen besonders schnellen Isotopenaustausch für  $c = 1$ . Bei Betrachtung der ersten 20 s nach dem Isotopentausch liegen die Verhältnisse zwischen  $c = 0,5$  und  $c = 1$  noch entgegengesetzt. Der Austausch vollzieht sich am Katalysator mit der Zusammensetzung Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> schneller. Dies könnte sowohl ein Hinweis auf das gleiche Intermediat bzw. Aktivzentrum für die Paralleloxidation von Acrolein zu Acrylsäure und CO<sub>2</sub> als auch eine Folge der Decarboxylierung von Acrylsäure sein.

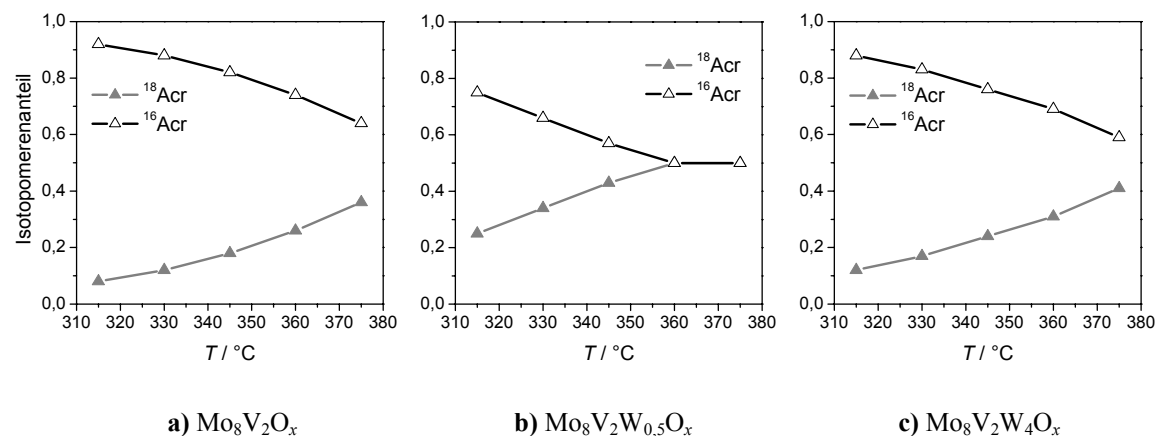
#### 4.4.3.2 Isotopomerenverhältnisse

Nach der Betrachtung der Konzentrationsverläufe kurz nach dem Sprung von <sup>16</sup>O<sub>2</sub> auf <sup>18</sup>O<sub>2</sub> widmet sich dieser Abschnitt der Isotopenverteilung im Produktspektrum nach 10 min unter <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Zunächst sollen die relativen Anteile von <sup>18</sup>O in den Oxidationsprodukten Acrylsäure, CO und CO<sub>2</sub> mit denen in Acrolein verglichen werden. In Abb. 4-20 a bis c sind diese Kurven für drei verschiedene Mischoxide der Katalysatorreihe (Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>c</sub>O<sub>x</sub> mit  $0 \leq c \leq 5$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur gegenübergestellt. Über den gesamten Temperaturbereich laufen die Kurven von Acrolein und Acrylsäure nahezu deckungsgleich. Eine Ausnahme bildet die SSITKA mit Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei 375 °C (Abb. 4-20 b); Acrylsäure erreicht hier einen <sup>18</sup>O-Anteil von 56 %, während Acrolein ein Isotopomerenverhältnis von 1:1 nicht überschreitet. Der erreichte Maximalwert zeigt, dass beide Isotopomeren des Acroleins – wie für eine entropisch motivierte Austauschreaktion erwartet – zu gleichen Teilen vorliegen. Ein höherer Wert ist selbst unter der Annahme eines vollständig <sup>18</sup>O-markierten Mischoxids bei der Dosierung von unmarkiertem Acrolein nur unter der Voraussetzung einer Mehrfachadsorption des Acroleins denkbar. In Abb. 4-21 ist zur Verdeutlichung der relative Anteil der beiden Isotopomeren an der Gesamtkonzentration von Acrolein für die drei Mischoxide in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Grenzwert von 50 % bei Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> ist klar zu erkennen. Entsprechende Auftragungen der Oxidationsprodukte befinden sich im Anhang (Kapitel 7.3, Abb. 7-8). Dabei ist der Isotopomerenanteil allgemein definiert als:

$$\text{Isotopomerenanteil} = \frac{\text{Isotopomer}}{\sum \text{Isotopomere}}$$



**Abb. 4-20:** Anteil an markiertem Sauerstoff  $^{18}\text{O}$  bezogen auf die Gesamtsauerstoffmenge in der entsprechenden Spezies am Reaktorausgang für drei verschiedene Mischoxide der Wolframvariation  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $c = 0$ ,  $c = 0,5$  und  $c = 4$ .

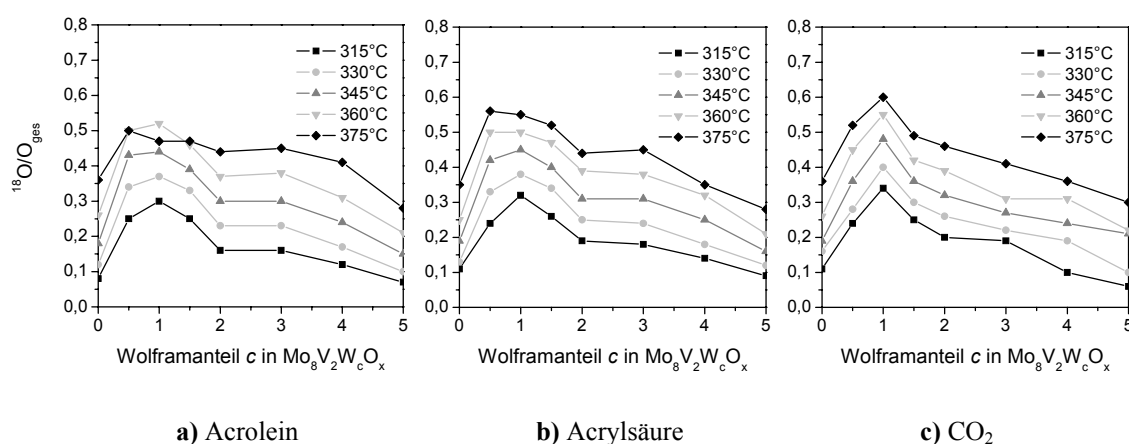


**Abb. 4-21:** Isotopomeranteile in Acrolein am Reaktorausgang für drei verschiedene Mischoxide der Wolframvariation  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $c = 0$ ,  $c = 0,5$  und  $c = 4$ .

Bei den Totaloxidationsprodukten ist eine Unterscheidung zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid notwendig. Für die meisten Mischoxide entspricht das Verhältnis  $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O} + ^{16}\text{O})$  in  $\text{CO}_2$  dem in Acrolein und Acrylsäure, wie in Abb. 4-20 a und c angedeutet ist. Nur bei den kleinen Wolframanteilen  $0,5 \leq c \leq 1,5$  liegt der Anteil an  $^{18}\text{O}$  in  $\text{CO}_2$  unterhalb dessen in Acrolein (Abb. 4-20 b). Kohlenmonoxid weist unabhängig vom Mischoxid und der Temperatur stets höhere  $^{18}\text{O}$ -Anteile auf. Allerdings nimmt die Differenz mit steigender Temperatur ab. Das deutet darauf hin, dass  $\text{CO}_2$  bevorzugt aus der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe von Acrolein und Acrylsäure hervorgeht. CO dagegen wird vermehrt durch Oxidation des Kohlenstoffrests an der

Katalysatoroberfläche gebildet. Die Ursache für den höheren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt liegt demzufolge in der Tatsache, dass hieran  $^{16}\text{O}$  aus dem Acrolein nicht direkt beteiligt ist.

Die folgenden Diagramme (Abb. 4-22 a bis c) zeigen das Verhältnis von  $^{18}\text{O}$  zum Gesamtsauerstoffgehalt in Acrolein, Acrylsäure und  $\text{CO}_2$  als Funktion der Katalysatorzusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen. In diesem Fall sind die Diagramme nicht als Isoflächen dargestellt, da für jeden Katalysator nur fünf Wertepaare Temperatur- $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O} + ^{16}\text{O})$  zur Verfügung stehen. (Für Diagramme in Abhängigkeit von der Zeit liegen 40 Messwerte pro Minute vor.)



**Abb. 4-22:** Anteil an markiertem Sauerstoff  $^{18}\text{O}$  bezogen auf die Gesamtsauerstoffmenge in der entsprechenden Spezies am Reaktorausgang nach 10 min in Abhängigkeit vom Wolframanteil in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $0 \leq c \leq 5$ .

Der höchste Anteil an  $^{18}\text{O}$  in Acrolein (Abb. 4-22 a) wird zwischen 315 und 360 °C mit dem Katalysator der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  erreicht. Mit weiter steigender Temperatur nimmt bei diesem Mischoxid der Anteil an markiertem Acrolein wieder ab. Bei 375 °C liegt das Maximum bei  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Das oben diskutierte Isotopomerenverhältnis von 1:1 wird im Rahmen der Fehlergrenzen mit beiden Mischoxiden nicht überschritten. Mit steigendem Wolframgehalt ( $c > 1$ ) nimmt der Anteil an markiertem Acrolein wieder ab. Oberhalb 345 °C bildet sich ein zusätzliches lokales Maximum bei  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$ . Bei der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_5\text{O}_x$  werden dem wolframfreien Mischoxid ähnliche Werte gefunden. Die geringe Austauschgeschwindigkeit an diesen beiden Mischoxiden korreliert mit ihrer niedrigen Aktivität in der Acroleinoxidation.

Für Temperaturen bis 345 °C wird der größte Anteil an  $^{18}\text{O}$  in Acrylsäure bei der Katalysatorzusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  erreicht (Abb. 4-22 b). Bei 360 °C wird ein ebenso hoher Wert für einen Wolframanteil  $c = 0,5$  gefunden;  $^{18}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}$  liegen hier zu gleichen Teilen vor. Bei 375 °C verschiebt sich das Maximum wie bei Acrolein zu  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Und auch ein zweites lokales Maximum bei  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$  bildet sich hier aus. Insgesamt zeichnet sich für Acrylsäure ein dem Acrolein sehr ähnliches Bild ab.

Das maximale Verhältnis  $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O} + ^{16}\text{O})$  in  $\text{CO}_2$  (Abb. 4-22 c) ist deutlicher ausgeprägt und liegt für alle Temperaturen bei  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ . Bei 375 °C wird ein  $^{18}\text{O}$ -Anteil in  $\text{CO}_2$  von 60 % erreicht. Mit Ausnahme der Kurvenverläufe von  $\text{CO}_2$  für die Temperaturen  $T \geq 360$  °C zeigen die Isotopenverteilungen in Acrolein und den Oxidationsprodukten qualitativ den gleichen Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung.

Die größte Übereinstimmung der Isotopomerenverhältnisse besteht darüber hinaus mit der Umsatzkurve (Abb. 3-17, S. 46). Ebenso korreliert der maximale Einbau von  $^{18}\text{O}$  bei der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  mit der Fähigkeit des Katalysators Sauerstoff abzugeben. Als Maß dafür ist in Abb. 4-23 die Gesamtmenge des unmarkierten Sauerstoffs, der während der 10 min, in denen  $^{18}\text{O}_2$  dosiert wird, in den Oxidationsprodukten und Acrolein auftritt, abzüglich der in dieser Zeit durch Acrolein nachgelieferten Sauerstoffmenge gegen die Katalysatorzusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (s. a. Kapitel 5.2.6 und Tab. 5-4). Die Summenbildung über die Stoffmengenströme  $^{16}\text{O}$  in Acrolein, Acrylsäure und den Totaloxidationsprodukten  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  am Reaktorausgang abzüglich des durch Acrolein nachgelieferten  $^{16}\text{O}$ :

$$\dot{n}_{^{16}\text{O},\text{total}} = -v_{\text{Acr}} \cdot \dot{n}_{\text{Acr},0} + \sum v_i \cdot \dot{n}_i \quad 4-36$$

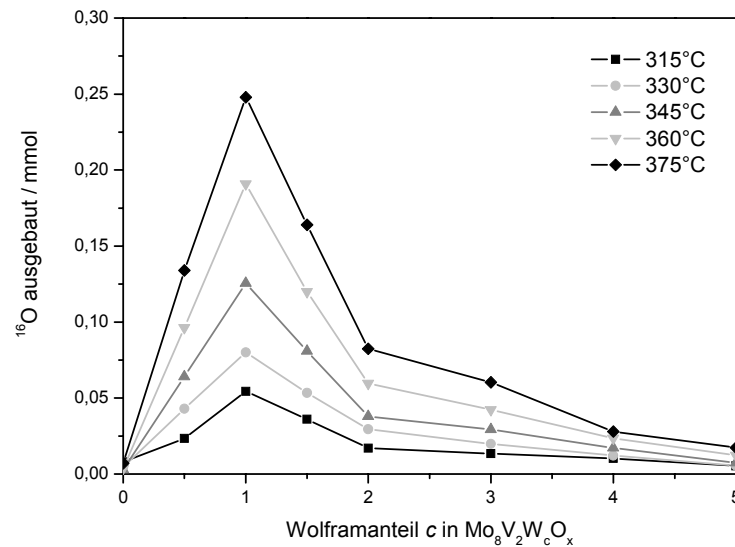
mit:

$$\dot{n}_i = \frac{p \cdot \varphi_i \cdot \dot{V}}{R \cdot T} \quad 4-37$$

ergibt direkt die ausgebaute Stoffmenge  $n(\text{O})_{\text{ausgebaut}}$  in mol

$$n(\text{O})_{\text{ausgebaut}} = \int_{t_0}^{t_{\max}} \dot{n}_{\text{O},\text{total}}(t) dt \quad 4-38$$

als Fläche unter der Kurve der Auftragung der Stoffmengenströme ( $\text{H}_2^{16}\text{O} + \text{C}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{Acr} + {}^{16}\text{CO}_2 + {}^{16}\text{Acs} + 2 \cdot {}^{16}\text{CO}_2 + 2 \cdot {}^{16}\text{Acs} - \text{Acr}_{\text{Feed}}$ ) gegen die Zeit  $t$ .



**Abb. 4-23:** Gesamtmenge an unmarkiertem Sauerstoff  $n(\text{O})_{\text{ausgebaut}}$ , die während der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  aus dem Katalysator ausgebaut wird, gegen die Katalysatorzusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 4-23 zeigt deutlich, wie stark sich eine geringe Wolframdotierung auf die Fähigkeit des Katalysators Gittersauerstoff bereitzustellen auswirkt. Der Transport von Bulksauerstoff an die Katalysatoroberfläche wird begünstigt. Darüber hinaus ist der Transport thermisch aktiviert, d. h. mit steigender Temperatur wird die Kinetik dieser Reaktion beschleunigt. Das Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  stellt bei 375 °C während der 10 min unter  $^{18}\text{O}_2$  schließlich 0,25 mmol zur Verfügung. Das entspricht ca. 25 mol-% des im hochoxidierten Katalysator vorhandenen Sauerstoffs.

Aus der Menge des während der SSITKA ausgebauten Festkörpersauerstoffs lässt sich die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Schichten bzw. Atomlagen des Katalysators grob abschätzen. Unter der Annahme einer Sauerstoff-Packungsdichte von  $10^{19}$  Atomen/m<sup>2</sup>

[Kre1980] und einer BET-Oberfläche ( $A_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [Kun2003] ergibt sich die Anzahl der Sauerstoffatome an der Oberfläche in 0,05 g Kat:

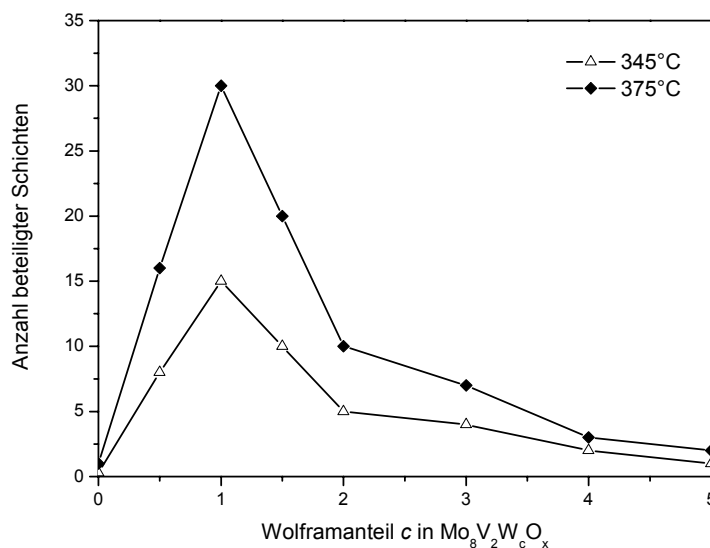
$$N(\text{O})_{\text{s}} = \text{Sauerstoff-Packungsdichte} \cdot A_{\text{BET}} \cdot m_{\text{Kat}} = 5 \cdot 10^{18} \quad 4-39$$

In Tab. 4-2 ist basierend auf dieser Größe und der insgesamt in der Schüttung vorhandenen Sauerstoffatome die Anzahl der beteiligten Sauerstoffschichten in Abhängigkeit vom Katalysator und der Reaktionstemperatur aufgelistet. Dieser Abschätzung nach nehmen bis zu 30 Atomlagen des Mischoxids an der Reaktion teil. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in Tab. 4-2 sowie in Abb. 4-24 nur die Daten für 345 und 375 °C präsentiert.

**Tab. 4-2:** Abschätzung der beteiligten Sauerstoffschichten in Abhängigkeit vom Katalysator für  $T = 345 \text{ °C}$  und  $T = 375 \text{ °C}$ .  $m_{\text{Kat}} = 0,05 \text{ g}$ ,  $N(\text{O})_{\text{s}} = 5 \cdot 10^{18}$

oxidierter Katalysator	$T / \text{°C}$	$N(\text{O})_{\text{total}}$ in 0,05 g Kat / $10^{20}$	Anteil $(\text{O})_{\text{ausgebaut}} / \%$	$N(\text{O})_{\text{ausgebaut}} / 10^{18}$	Anzahl Schichten
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_{29}$	345	6,55	0,3	1,7	0,3
	375	6,55	0,7	4,3	1
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_{30,5}$	345	6,34	6,1	39	8
	375	6,34	12,7	81	16
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{32}$	345	6,16	12,3	76	15
	375	6,16	24,3	150	30
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_{33,5}$	345	6,00	8,1	49	10
	375	6,00	16,5	99	20
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_{35}$	345	5,87	3,9	23	5
	375	5,87	8,5	50	10
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_{38}$	345	5,64	3,1	18	4
	375	5,64	6,5	36	7
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{41}$	345	5,46	1,9	10	2
	375	5,46	3,1	17	3
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_5\text{O}_{44}$	345	5,32	0,8	4,4	1
	375	5,32	2,0	10	2





**Abb. 4-24:** Abschätzung der beteiligten Sauerstoffschichten in Abhängigkeit vom Katalysator für  $T = 345\text{ °C}$  und  $T = 375\text{ °C}$ .  $m_{\text{Kat}} = 0,05\text{ g}$ .

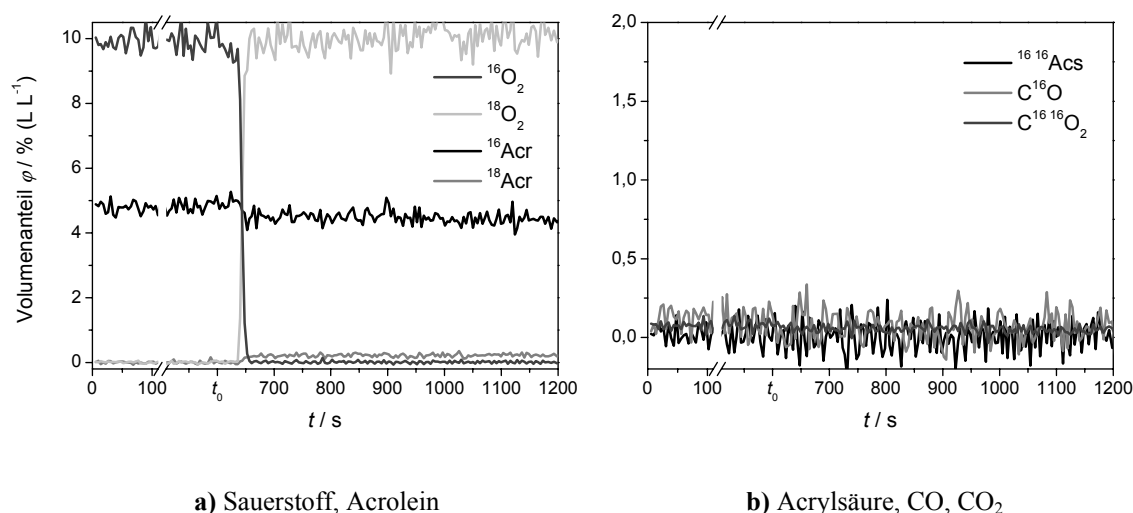
Insgesamt konnte gezeigt werden, dass ein schnelles Absinken der Relaxationskurve von Acrylsäure mit einer hohen Selektivität zu Acrylsäure korreliert. Die Relaxationskurven von  $\text{CO}_2$  zeigen in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung deutliche Unterschiede zu Acrolein und Acrylsäure. Eine geringe Wolframdotierung erhöht die Fähigkeit des Katalysators Gittersauerstoff abzugeben stark. Der Umsatz und die Isotopenverhältnisse, die sich nach 10 min in den Produkten einstellen, korrelieren mit diesem Phänomen.

#### 4.4.4 SSITKA an den reinen Oxiden<sup>2</sup>

Die Studie des Isotopentauschs an den reinen Oxiden von Molybdän, Vanadium und Wolfram soll zum einen aufzeigen, ob von den einzelnen Metallzentren auf die Performance des Mischoxids geschlossen werden kann, und zum anderen, ob Korrelationen zwischen dem einsetzenden Isotopentausch des Acroleins und dem Umsatz

<sup>2</sup> Die Messungen an den reinen Oxiden sowie die Messungen mit den Edukten  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden mit einem älteren Massenspektrometer (Balzers QMG 511) durchgeführt; darin ist auch das im Vergleich zu den übrigen Experimenten stärkere Rauschen begründet.

oder der Selektivität bestehen. Die SSITKA an den reinen Oxiden wurde wie die übrigen bei fünf Temperaturen zwischen 315 und 375 °C durchgeführt. Exemplarisch sind die Ergebnisse bei 345 °C gegenübergestellt. Wie aus Abb. 4-25 bis Abb. 4-27 hervorgeht, entsteht auch unter stationären Bedingungen an keinem der drei reinen Oxide von Molybdän, Vanadium und Wolfram Acrylsäure, wie bereits in TP-Reaktionen gezeigt wurde (vgl. Kapitel 3.5.1.2).

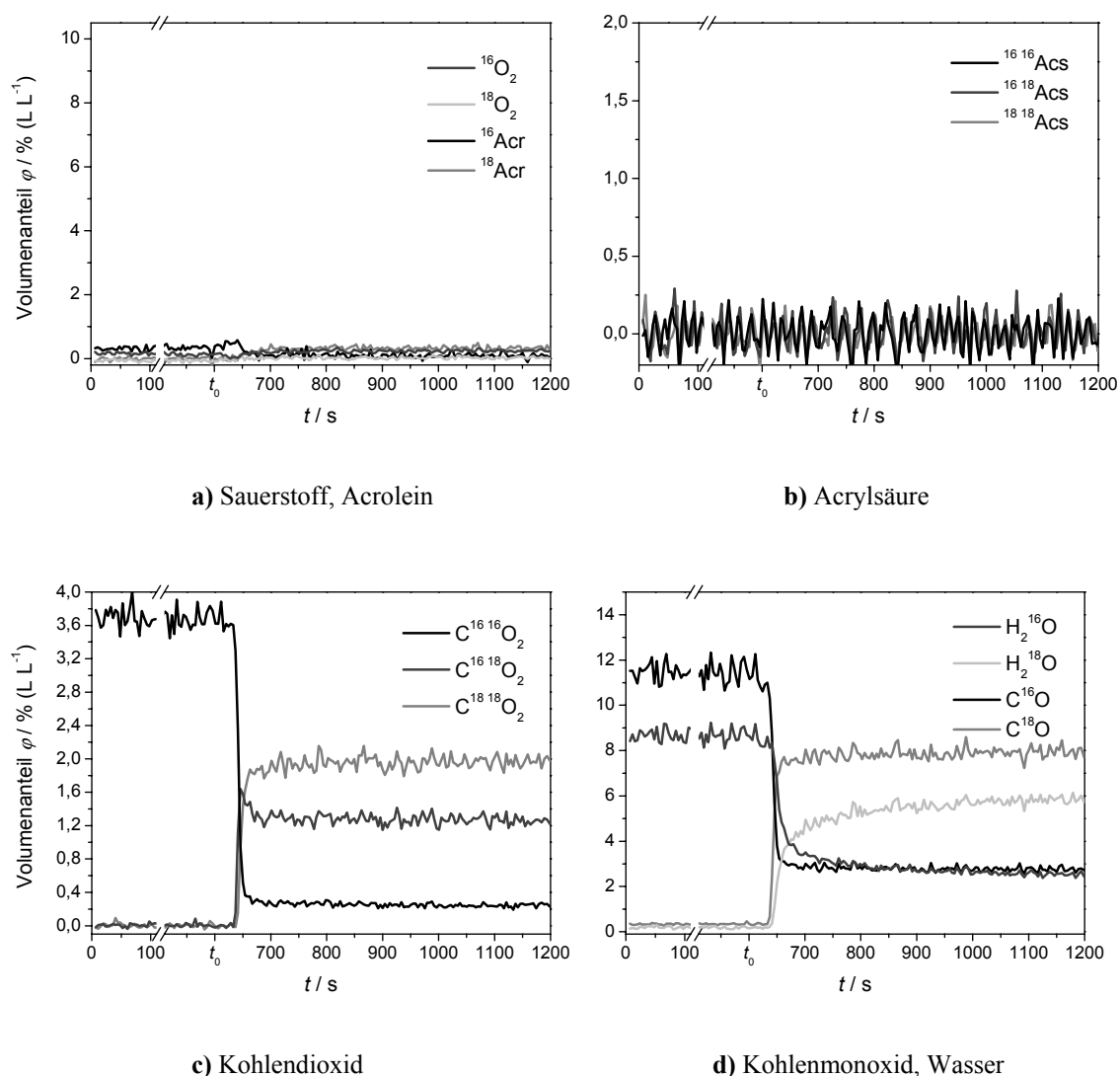


**Abb. 4-25:** SSITKA an MoO<sub>x</sub>,  $T = 345$  °C. Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und der unmarkierten Produkte (b). Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

Das reine Molybdänoxid zeigt keinerlei Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Acrolein. Die Konzentrationen sämtlicher Oxidationsprodukte gehen im Rauschen unter. Allerdings setzt – wenn auch nur in sehr geringem Umfang – bei 345 °C der Sauerstofftausch des Acroleins mit MoO<sub>x</sub> ein. Auf die Darstellung der markierten Oxygenate wurde verzichtet. Stattdessen sind in Abb. 4-25 a die Konzentrationsverläufe der Edukte Acrolein und Sauerstoff, in Abb. 4-25 b die Konzentrationen der unmarkierten Oxygenate aufgetragen.

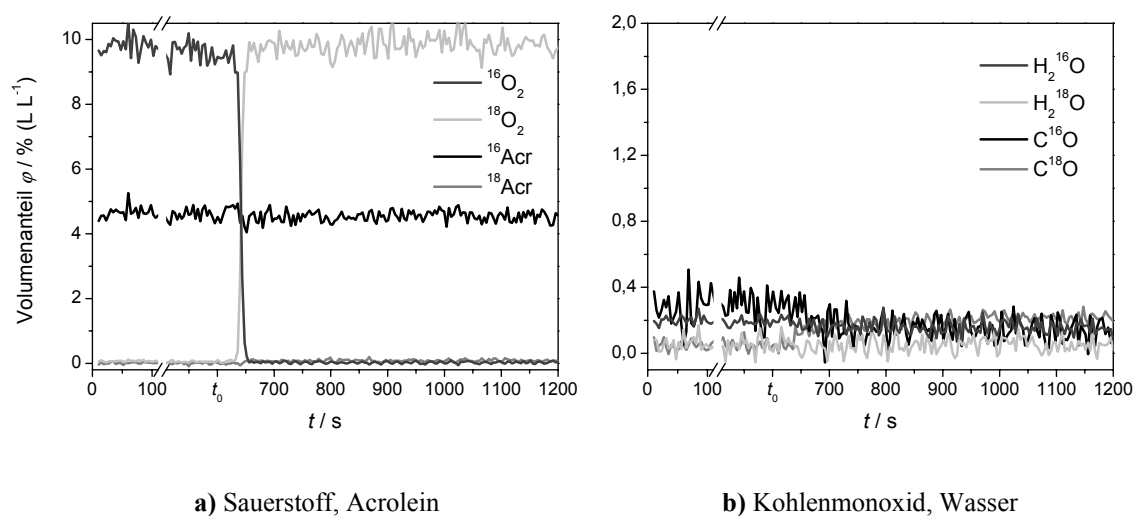
Abb. 4-26 zeigt die Konzentrationsverläufe bei 345 °C an Vanadiumoxid. Acrolein und Sauerstoff werden bei dieser Temperatur bereits vollständig zu CO, CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt. Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte am Reaktoreingang (O<sub>2</sub>:Acr = 2) und dem damit verbundenen Mangel an Sauerstoff für die Totaloxidation entsteht etwa dreimal soviel CO wie CO<sub>2</sub>. Unter Vollumsatz des Acroleins können keine Aussagen bzgl. des Sauerstofftauschs getroffen werden; daher findet sich im Anhang das Ergebnis der Messung bei 315 °C (Abb. 7-9). Hier liegt der Umsatz des Acroleins zu CO

und  $\text{CO}_2$  bei etwa 15 %. Nach dem Sprung werden markiertes und unmarkiertes Acrolein im Verhältnis 1:2 gefunden. Die Konzentration von CO liegt dabei mit etwa 1 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) doppelt so hoch wie die des  $\text{CO}_2$ . Dieses Verhältnis kann – wie bereits auf S. 90 diskutiert – als Indiz dafür gelten, dass  $\text{CO}_2$  bevorzugt aus der Carbonylgruppe hervorgeht, während CO in erster Linie aus dem Kohlenwasserstoffrest gebildet wird.



**Abb. 4-26:** SSITKA an  $\text{VO}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ . Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und Produkte (b-d). Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

Unter der Dosierung von Acrolein und Sauerstoff bei  $345^\circ\text{C}$  sind an  $\text{WO}_x$  geringe Mengen an Kohlenmonoxid zu beobachten (Abb. 4-27). Acrylsäure oder Kohlendioxid bleiben – wie bei  $\text{MoO}_x$  – unter der Nachweisgrenze. Ein Sauerstofftausch des Acroleins ist nicht zu beobachten.



**Abb. 4-27:** SSITKA an  $\text{WO}_x$ ,  $T = 345$  °C. Konzentrationsverlauf der Edukte (a), CO und  $\text{H}_2\text{O}$  (b). Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

In Kapitel 4.4.3 über die untersuchten Mischoxide der Wolframvariation sind einige Modellkatalysatoren zu finden, die die charakteristischen Eigenschaften des großtechnisch eingesetzten Katalysators mitbringen. Die *Materiallücke* zwischen den reinen Oxiden und den Mo/V/W-Mischoxiden lässt sich jedoch nicht überbrücken.  $\text{VO}_x$  tauscht zwar Sauerstoff mit Acrolein und ist – im Gegensatz zu den beiden anderen reinen Oxiden – auch oxidationsaktiv, zeigt jedoch keine Selektivität zu Acrylsäure. Die Informationen, die aus den Isotopenaustauschexperimenten an den reinen Oxiden des Molybdäns, Vanadiums oder Wolframs gewonnen wurden, lassen insgesamt keinen Rückschluss auf die Mischoxidkatalysatoren zu.

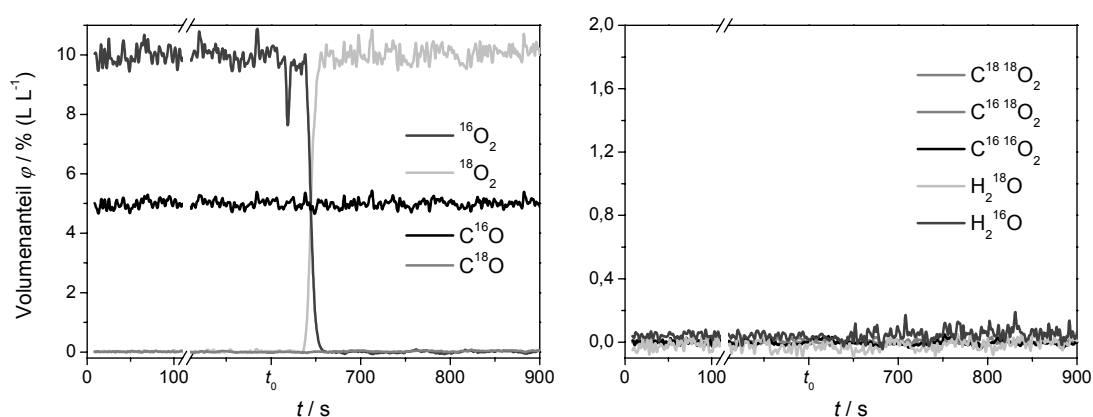
#### 4.4.5 SSITKA mit den Produkten der Acroleinoxidation

Aus den Isotopenverteilungen in den verschiedenen Produkten (Acrolein, Acrylsäure, CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) kann auf weitere Details des Reaktionsnetzwerks geschlossen werden. Wichtig sind hierbei Experimente zum Isotopenaustausch der Produkte, d. h. die Beantwortung der Frage, ob das isotoopenmarkierte Element nur durch die Reaktion eingebaut wird oder auch durch Readsorption des Produkts an der Katalysatoroberfläche. Diffusions-, Chromatographie- und Adsorptionseffekte, die sich auf die mittlere Verweilzeit der Intermediate an der Oberfläche auswirken können, sind weitere Phänomene, die bei der Auswertung zu beachten sind. Besonders die Readsorption von

Produktspezies ist schwierig zu behandeln. Findet die Readsorption von Produkten oder anderer Spezies an Aktivzentren statt, führt dies zu deren Blockierung und somit zu einer Abnahme der Reaktivität. Werden diese Spezies an unreaktiven Zentren adsorbiert, bleibt die Aktivität zwar erhalten, die ermittelte Oberflächenkonzentration ist aber die Summe der an reaktiven und unreaktiven Zentren adsorbierten Spezies. Die Verweilzeit der an der Oberfläche adsorbierten Intermediate wird somit überbestimmt, die Reaktivität unterbestimmt.[Sha1995]

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen wurden weitere SSITKA Experimente – analog denen mit Acrolein und Sauerstoff – mit den einzelnen Oxidationsprodukten und Sauerstoff an einem Mischoxid mit dem Wolframanteil  $c = 0,5$  durchgeführt.

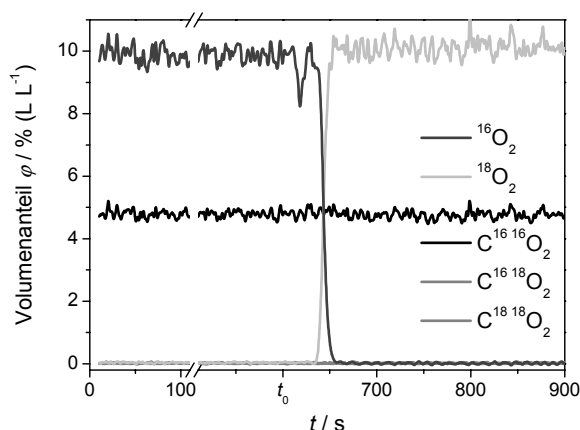
Für die Experimente mit Sauerstoff und CO, CO<sub>2</sub> oder Wasser sind ausschließlich die Ergebnisse der Messungen bei 375 °C dargestellt. Wie in Abb. 4-28 zu erkennen ist, wird Kohlenmonoxid weder zu Kohlendioxid oxidiert noch findet ein Sauerstofftausch mit der Oberfläche des Mischoxids statt. Genauso wenig konnten Austauschreaktionen von Kohlendioxid oder Wasser (Abb. 4-29 und Abb. 4-30) am Katalysator beobachtet werden. Diese Messungen weisen demnach nicht auf eine Readsorption der Oxygenate oder deren mögliche Weiterreaktion unter den Bedingungen der Acroleinoxidation hin.



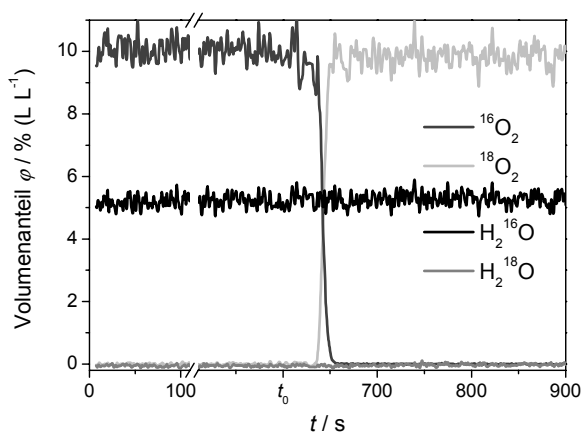
a) Kohlenmonoxid, Sauerstoff

b) Kohlendioxid, Wasser

**Abb. 4-28:** SSITKA mit 5 % (L L<sup>-1</sup>) CO und 10 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>; Konzentrationsverlauf der Edukte (a), CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (b) bei  $T = 375$  °C. Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

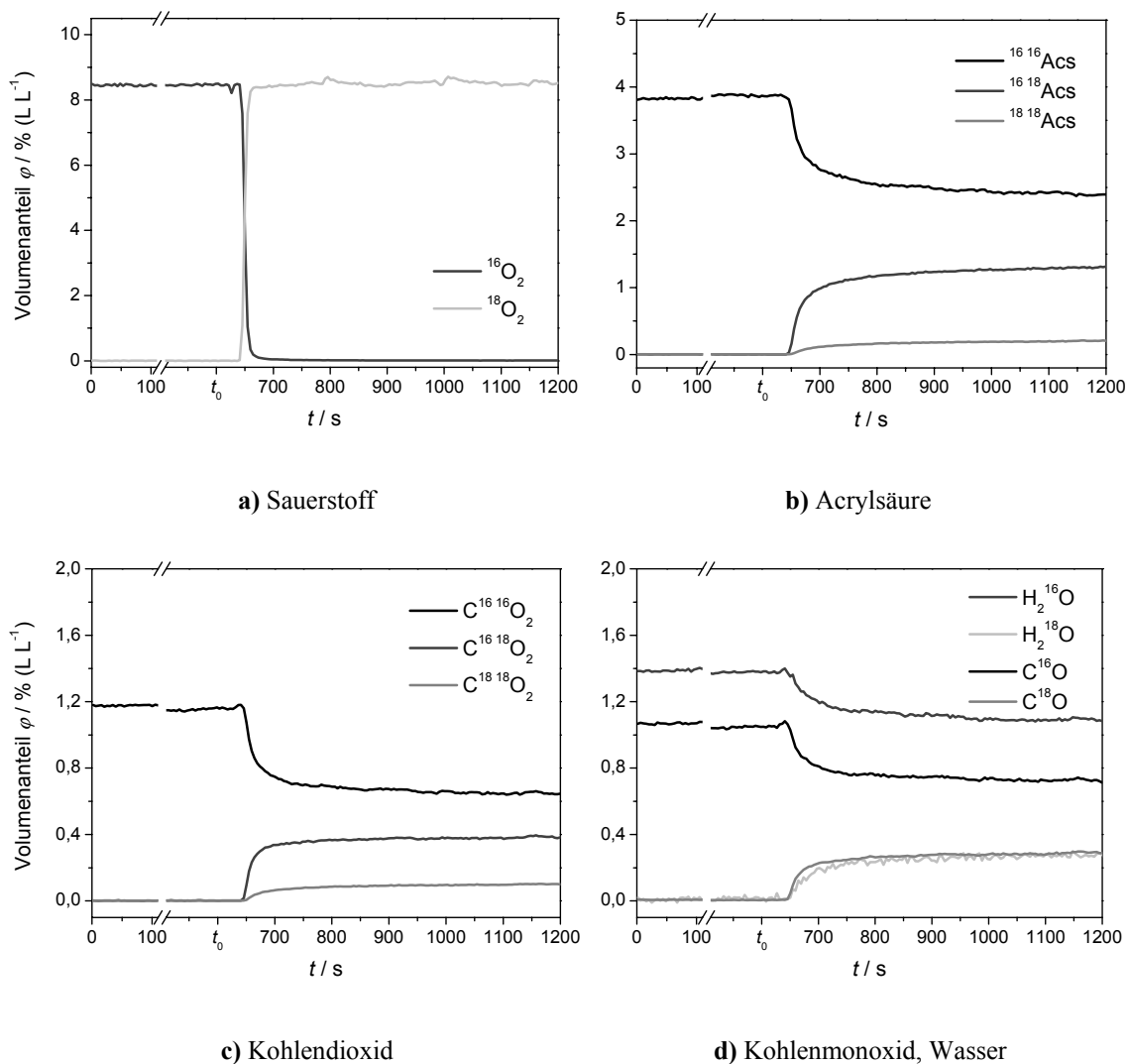


**Abb. 4-29:** SSITKA mit 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{CO}_2$  und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ ; Konzentrationsverlauf der Edukte bei  $T = 375^\circ\text{C}$ . Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.



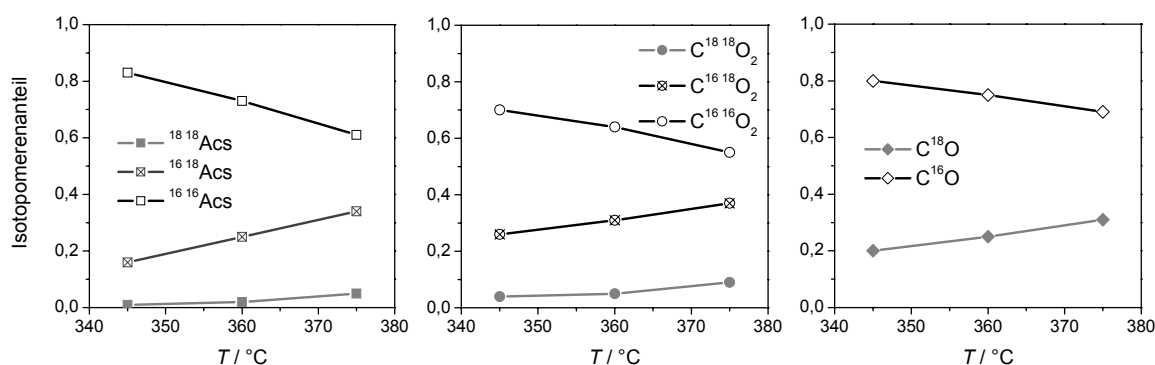
**Abb. 4-30:** SSITKA mit 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ ; Konzentrationsverlauf der Edukte bei  $T = 375^\circ\text{C}$ . Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

Ein anderes Bild zeichnet die Acrylsäure. Sie lässt sich am Mischoxidkatalysator zu den Totaloxidationsprodukten umsetzen. Parallel dazu ist sie wie Acrolein in der Lage, Sauerstoff mit der Oberfläche auszutauschen. In Abb. 4-31 ist die SSITKA bei  $375^\circ\text{C}$  gezeigt, der Umsatz liegt hier bei rund 20 %.  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  werden etwa zu gleichen Teilen gebildet. Demnach wird die Vermutung, dass  $\text{CO}_2$  ausschließlich oder zumindest bevorzugt durch Decarboxylierung der Säure gebildet wird, nicht gestützt. Das dafür erwartete Verhältnis von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  wäre zwei. Der zeitliche Verlauf des Isotopomerenverhältnisses in  $\text{CO}_2$  ist dem der Acrylsäure wiederum sehr ähnlich, was für die bevorzugte Bildung des  $\text{CO}_2$  aus der funktionellen Gruppe der Säure spricht.



**Abb. 4-31:** SSITKA mit 4,8 % (L L<sup>-1</sup>) Acrylsäure und 10 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>; Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und Produkte (b-d) bei  $T = 375$  °C. Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

Der relative Anteil der Isotopomeren an der Gesamtkonzentration von Acrylsäure, CO<sub>2</sub> und CO in Abhängigkeit von der Temperatur – aufgetragen in Abb. 4-32 – zeigt nochmals die Parallelen zwischen Acrylsäure und Kohlendioxid. Auf die Darstellung der Daten bei 315 und 330 °C wurde aufgrund des geringen Acrylsäureumsatz ( $\leq 5$  %) bei diesen Temperaturen verzichtet.



**Abb. 4-32:** Temperaturabhängigkeit der Isotopomerenanteile für Acrylsäure,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  am Reaktorausgang nach 10 min unter Acrylsäure und  $^{18}\text{O}_2$ .

Auf Basis dieser Ergebnisse ist die Acroleinoxidation am Mischoxid um den Sauerstofftausch bzw. die Adsorption der Acrylsäure an der Katalysatoroberfläche zu erweitern. Hinweise auf die Readsorption der Folgeprodukte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden nicht gefunden.

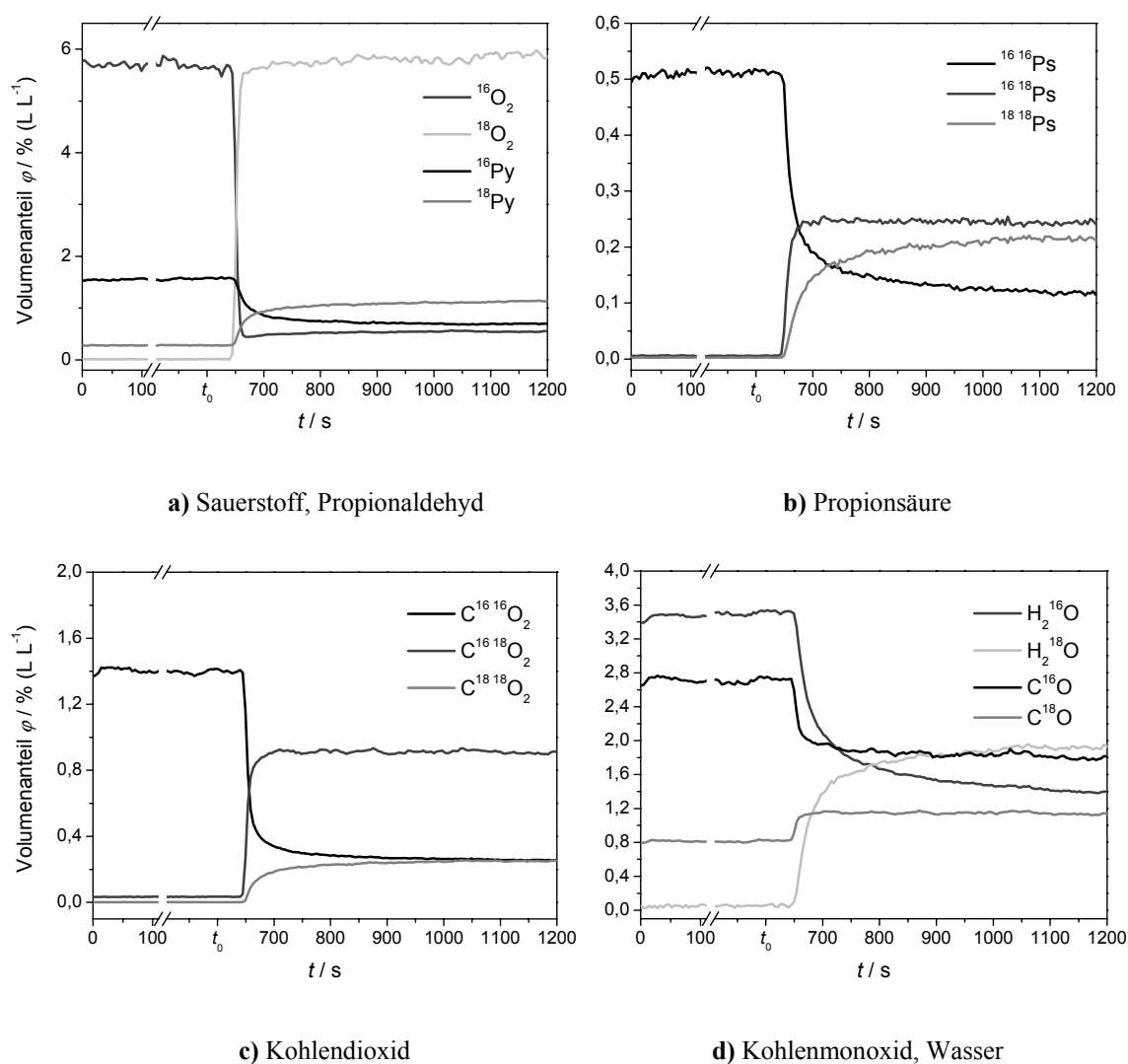
#### 4.4.6 SSITKA mit Propionaldehyd

Aufschluss über die bereits in Kapitel 3.5.4 diskutierte Rolle der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Acrolein und die Bedeutung des konjugierten  $\pi$ -Systems in der Acroleinoxidation verspricht ein Vergleich mit der SSITKA des gesättigten Propionaldehyds (Abb. 4-33). Würde die Wechselwirkung der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit der Katalysatoroberfläche einen entscheidenden Schritt der Chemisorption des Sondenmoleküls am Mischoxid darstellen, so wäre in der SSITKA des gesättigten Propionaldehyds kein Sauerstofftausch zu erwarten. Die Messungen wurden bei  $315^\circ\text{C}$  unter Dosierung von  $4,8\%$  ( $\text{L L}^{-1}$ ) Propionaldehyd und  $10\%$  ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff durchgeführt.

Entsprechend dem Ergebnis der temperaturprogrammierten Reaktion zeigt sich das eingesetzte Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  deutlich aktiver für die Oxidation des Propionaldehyds als für die von Acrolein (vgl. Abb. 4-14). Bereits bei  $315^\circ\text{C}$  werden nahezu  $70\%$  des Aldehyds umgesetzt. Der gesättigte Aldehyd wird jedoch mit deutlich niedrigerer Selektivität zu Propionsäure umgewandelt, als das für die Acrylsäure der Fall ist. Die Selektivitäten lassen sich allerdings nicht genau errechnen. Wie aus Abb. 4-33 a ersichtlich ist, tritt in diesem Temperaturbereich bei Anwesenheit von  $^{18}\text{O}_2$  ein



Massensignal bei  $m/z = 32$  auf, das nicht durch die Kalibriermatrix erfasst und daher fälschlicherweise als  $^{16}\text{O}_2$  quantifiziert wird. Die Analyse der Rohdaten zeigt, dass vor dem Umschalten bei  $m/z = 30$  ein Peak mit nahezu identischer Intensität vorliegt, der unter  $^{18}\text{O}_2$  durch  $\text{C}^{18}\text{O}$  überlagert wird. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei dieser Komponente um Formaldehyd handelt, dessen Sauerstoff durch  $^{18}\text{O}$  substituiert wird. Dieser Frage wurde jedoch nicht weiter nachgegangen, da unter der Dosierung von Acrolein in Anwesenheit des Katalysators – wo der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt – keine signifikante Intensität gefunden wurde und die Messungen mit Propionaldehyd in erster Linie qualitative Informationen für die an der Oberfläche des Katalysators ablaufenden Mechanismen liefern sollen.



**Abb. 4-33:** SSITKA mit 4,8 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Propionaldehyd und 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Argon an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und Produkte (b-d) bei  $T = 315^\circ\text{C}$ . Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung. Zu den Kurvenverläufen von  $^{16}\text{O}_2$  ( $m/z = 32$ ) und  $^{18}\text{CO}$  ( $m/z = 30$ ) s. Erläuterungen im Text.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Messung – neben der Erkenntnis, dass an den Mischoxiden auch Propionaldehyd selektiv zur Säure oxidiert werden kann – ist der Austausch des Carbonylsauerstoffs mit dem Katalysator analog dem ungesättigten Acrolein. Dementsprechend ist weder für die Oxidation noch für den Tausch eine Wechselwirkung des allylischen  $\pi$ -Systems mit Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche erforderlich.

#### **4.5 Vorschlag für den Mechanismus**

Eine Reihe von Mo/V/W-Mischoxiden mit variiertem Wolframanteil wurde systematisch untersucht. Die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure diente als Modellreaktion. Temperaturprogrammierte Reaktionen und Isotopenaustauschexperimente wurden in einer Mikroreaktorapparatur mit massenspektrometrischer Online-Analyse durchgeführt. Anhand reaktionstechnischer Kenngrößen wie Umsatz und Selektivität konnte der strukturstabilisierende Einfluss von Wolfram bestätigt werden.

In Isotopenaustauschexperimenten unter sonst stationären Bedingungen wurden die Isotopenverhältnisse in den verschiedenen Produkten und die transienten Konzentrationsverläufe unterschiedlich markierter Spezies miteinander verglichen. Die Verläufe der Relaxationskurven in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung zeigen kurz nach dem Sprung einen Trend, der mit dem Verlauf der Selektivität übereinstimmt. Für die Isotopenverteilung in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung nach 10 min ergibt sich für alle Oxidationsprodukte und Acrolein ein ähnliches Bild. Katalysatoren mit einem geringen Wolframanteil ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $0,5 \leq c \leq 1,5$ ) führen zu einem besonders hohen Anteil an  $^{18}\text{O}$  in Acrolein und in den Produkten. In diesen Systemen mit geringer Wolframdotierung ist die Fähigkeit Gittersauerstoff für die Oxidation bereitzustellen besonders ausgeprägt (Abb. 4-23). Hohe Umsätze (Abb. 3-17) und der zunehmende Einbau an  $^{18}\text{O}$  in die Produkte (Abb. 4-22) korrelieren mit diesem Phänomen.

Basierend auf den SSITKA-Ergebnissen aus Katalysatorvariationen und unter Einsatz verschiedener Edukte – zusammen mit den beschriebenen Experimenten zum Isotopentausch der Oxidationsprodukte – wird im Folgenden ein Mechanismus für die während der Reaktion am Katalysator ablaufenden Prozesse aufgestellt. Hierzu wird das



Carboxylfunktion eines Acroleinmoleküls oder der Acrylsäure und zwei sauerstoffverbrückten Metallzentren gebildet wird. Hierin sind zwei Sauerstoffatome gleichwertig mit dem Kohlenstoff der funktionellen Gruppe assoziiert. Voraussetzung dafür ist eine partiell reduzierte Katalysatoroberfläche, die eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff des Substratmoleküls und einem koordinativ ungesättigten Metallzentrum erlaubt.

Das eigentliche Aktivzentrum des Katalysators besteht aus den zwei sauerstoffverbrückten Metallzentren. Eines der beiden ist koordinativ ungesättigt (Sauerstoffleerstelle) und das andere Träger eines terminalen Sauerstoffs, der die Sauerstoffinsertion ermöglicht. Durch Wechselwirkung des Aktivzentrums mit der Carbonylgruppe von Acrolein in der Gasphase bildet sich ein symmetrisches Oberflächenintermediat, das nun entweder durch Desorption des Aldehyds zum Sauerstoffaustausch führen oder unter Reduktion des Aktivzentrums Acrylsäure bilden kann. Das reduzierte Katalysatorzentrum wird durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Die Wechselwirkung der Acrylsäure mit der Katalysatoroberfläche und der damit verbundene Sauerstoffaustausch erfolgen analog der Austauschreaktion mit Acrolein an den gleichen Aktivzentren. Auch die Totaloxidation von Aldehyd und Säure an den Mischoxiden zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser kann an diesen Zentren erfolgen. Ein Indiz hierfür sind die vergleichbaren Isotopomerenverhältnisse von  $\text{CO}_2$  und Acrylsäure.

Die Markierung der Sauerstoffatome im Schema (Abb. 4-34) als  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  ist exemplarisch. Sie dient nur zur Veranschaulichung deren Unterscheidbarkeit und zur Verfolgung des Weges einzelner Spezies im Katalysezyklus. Selbstverständlich können diese beliebig substituiert werden. Über die Zuordnung der Metallzentren M zu Mo, V oder W können auf Basis dieser Studie keine gesicherten Aussagen getroffen werden.

Der Transport des Sauerstoffs in das Oxid ist von der Katalysatorzusammensetzung und der Temperatur abhängig. Limitierender Schritt für den Sauerstoffeinbau ist bei hohen Temperaturen die Oberflächenreaktion. Nur bei niedriger Temperatur ist die Bulkdiffusion limitierend, wie aus dem Anteil des von den einzelnen Mischoxiden während der SSITKA getauschten Katalysatorsauerstoffs hervorgeht (Abb. 4-23). Der Diffusionskoeffizient des Markers könnte zwar aus dem Tiefenprofil einer SIMS

(Sekundärionen Massenspektrometrie) ermittelt werden, Informationen über die Änderung der Isotopenverteilung und damit ein Einblick in den Mechanismus liefert jedoch nur die massenspektrometrische Analyse der Gasphase am Reaktorausgang. Abgesehen davon ist die Korrelation der Sputterzeit der SIMS mit der Eindringtiefe bei inhomogenen, nicht-kristallinen Mischoxiden mit Fehlerquellen behaftet und demzufolge wenig zuverlässig.

Die Acroleinoxidation stellt jedoch auch für die SSITKA ein komplexes System aus Parallel-, Folge- und Gleichgewichtsreaktionen dar. Schon die Quantifizierung der verschiedenen Isotopomere ist eine Herausforderung. Während des Experiments ist der Katalysator aufgrund des nachgelieferten sauerstofftragenden Edukts Acrolein nicht die einzige Quelle für unmarkierten Sauerstoff. Als problematisch bei der Auswertung der Isotopenexperimente erweist sich auch die Tatsache, dass Acrylsäure readsorbiert und einen oder zwei ihrer Sauerstoffatome mit der Katalysatoroberfläche austauschen kann.

Dennoch soll basierend auf den gut sichtbaren Trends über die Katalysatorzusammensetzung und in Abhängigkeit von der Temperatur im nachfolgenden Kapitel die Modellierung der Experimente zu quantitativen Aussagen über Geschwindigkeitskonstanten und Oberflächenbedeckungen sowie weitere kinetische Parameter führen, um diese direkt mit der Wolframdotierung und den damit verbundenen Eigenschaften der Mischoxide korrelieren zu können.



## 5 Kinetische Modellierung und Parameterschätzung

Das Prinzip und die Leistungsfähigkeit transienter Versuchstechniken im Allgemeinen und konzentrationsprogrammierter Isotopenaustauschexperimente im Besonderen sind in den vorangegangenen Kapiteln erläutert worden. Um das Potential transienter kinetischer Messungen voll auszuschöpfen, ist eine mathematische Modellierung erforderlich. Das kinetische Modell soll die Konzentrationen der Komponenten am Reaktorausgang beschreiben. Für die Erstellung eines makrokinetischen Modells (Reaktionsnetzwerk + Reaktormodell) ist die Wahl einer passenden Grundlage entscheidend. Im instationären Fall sind durch die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen für die Abbildung eines Rohrreaktors (PFR – *Plug Flow Reactor*) partielle Differentialgleichungen erforderlich, was den Simulationsaufwand im Vergleich zu gewöhnlichen Differentialgleichungen enorm erhöht. Das Differentialgleichungssystem muss den gleichzeitigen Transfer von Spezies in den, innerhalb des und aus dem Katalysator zusammen mit dem Transfer gasförmiger Spezies entlang der Katalysatorschüttung einbeziehen.

Nach einer kurzen Einführung in die Abbildung transienter Experimente im Strömungsrohr werden in den folgenden Abschnitten das Reaktor- und Reaktionsmodell und schließlich die Ergebnisse der kinetischen Modellierung vorgestellt. Im Anhang (Kapitel 7.4.1) finden sich einige Grundlagen der numerischen Integration von partiellen Differentialgleichungssystemen und der Parameterschätzung.

### 5.1 Reaktormodell

Bei dem für die Isotopenexperimente verwendeten Reaktortyp handelt es sich um einen Rohrreaktor (Integralreaktor). Die korrekte Datenanalyse eines transienten Experiments im einmal durchströmten System erfordert andere Formalismen als in einem gradientenfreien Rührkessel (CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*) und die Diskussion einiger Fragen, die die grundsätzliche Behandlung solcher Modelle betreffen. Es geht dabei um die axiale Beschreibung eines Rohres, um Anfangs- und Randbedingungen und um die Transportprozesse innerhalb des Rohres. Betrachtet wird

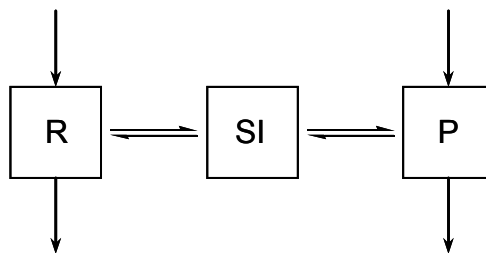
ein isotherm betriebener Rohrreaktor, der von der Reaktionsmischung durchströmt wird. Eine Position innerhalb des Rohres wird durch die axiale Koordinate  $x$  ausgedrückt.

### 5.1.1 Modellierung von Rohrreaktoren (Modellbildung)

Bei instationären Experimenten darf der zeitabhängige Term (Akkumulationsterm) in der Massenbilanz im Gegensatz zum stationären Experiment nicht vernachlässigt werden. Das führt zunächst zu einem System von gewöhnlichen Differentialgleichungen (ODEs – *ordinary differential equations*), in dem die Anzahl an ODEs durch die Anzahl der betrachteten Spezies bestimmt ist.[Bal1995, Che1995] Betrachtet wird zunächst das einfachste System einer heterogen katalysierten Reaktion, bestehend aus dem Reaktant R, der ein Intermediat SI und schließlich das Produkt P bildet:



Im CSTR-Modell wird das Schema zur Interpretation des transienten Isotopentauschs durch ein Modell beschrieben, das aus einer finiten Zahl von gut durchmischten Untersystemen besteht, die untereinander und mit der Umgebung Moleküle austauschen können. Die Konzentration des Markers in jedem Abschnitt lässt sich durch ODEs erster Ordnung beschreiben. Der Mechanismus aus Gl. 5-1 ist entsprechend dem CSTR-Modell in Abb. 5-1 veranschaulicht.



**Abb. 5-1:** Einfaches Abschnittsmodell.[Hap1990] Die Abschnitte sind als Kästen symbolisiert, die Gleichgewichtspfeile zeigen den Austausch. R = Reaktant, SI = Intermediat, P = Produkt.

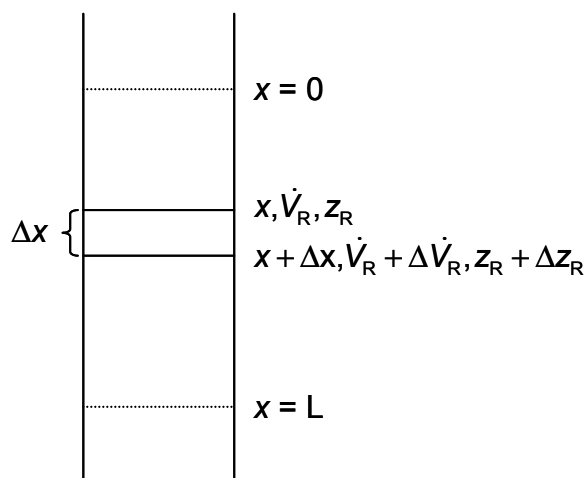
Hierbei wird der Katalysator als gut durchmischte Spezies betrachtet, Konzentrationsgradienten werden vernachlässigt. Diese Annahme trifft auf heterogene Katalysatorschüttungen in durchströmten Rohrreaktoren jedoch nicht zu. Hier durchwandert ein



Konzentrationsprung das Katalysatorbett und erzeugt so einen Konzentrationsgradient. Partielle Differentialgleichungen (PDEs – *partial differential equations*) können einen solchen Konzentrationsprung als Funktion der Zeit und des Orts beschreiben.[Hap1990, Die1992, Nib1995] Dabei können neben den Reaktionen auch Konvektion und Dispersion der gasförmigen Reaktanten sowie eine mögliche Umwandlung oder Alterung des Katalysators betrachtet werden.

Eine näherungsweise Beschreibung der Katalysatorschüttung durch ein CSTR-Modell ist unter transienten Bedingungen nur gültig, wenn sich die Konzentrationen der Reaktanten über die Schüttung nicht ändern. Selbst unter den Bedingungen einer differentiellen Fahrweise und hohen Flussrate ist die Näherung eines CSTR fehlerbehaftet.[Hua1985, Sha1995] Denn auch für eine differentielle Fahrweise gilt die CSTR-Näherung streng genommen nur, wenn sich die Länge der Schüttung gegen Null nähert. Die Thematik wird ausführlich z. B. bei Happel behandelt.[Hap1990, Wal1995]

Soll das Abschnittsmodell (Abb. 5-1) nun zur Beschreibung einer durchströmten Schüttung mit endlicher Länge auf ein PFR-System übertragen werden, kommt die unabhängige Ortsvariable  $x$  hinzu. Veranschaulichen lässt sich die Situation als Sequenz mehrerer Abschnittsmodelle aus Abb. 5-1, von denen jedes die drei Abschnitte enthält. Fokussiert wird das Inkrement  $\Delta x$  in Abb. 5-2. Die Länge der Schüttung wird unterteilt in Inkremente  $\Delta x$  bzw. Gitterpunkte, an denen die Ableitungen approximiert werden.



**Abb. 5-2:** Inkrementelle Betrachtung eines Rohrreaktors der Länge  $L$ . Das Verhältnis der Markierung von  $R$  an der Stelle  $x$  ist  $z_R$ , und an der Stelle  $x + \Delta x$  ist es  $z_R + \Delta z_R$ . [Hap1990]

Der transiente Isotopenverlauf für dieses System (Gl. 5-1) im PFR soll modelliert werden. Der Reaktor wird in erster Näherung isotherm und isobar betrieben. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird am Reaktoreingang R gegen sein Isotopomeres getauscht, ohne die Gesamtkonzentration von markierter plus unmarkierter Spezies zu verändern. Der Anteil an markiertem R und P wird verfolgt bis Stationarität bzgl. der Markierung erreicht ist. Die Massenbilanzen für alle Spezies R, SI und P müssen aufgestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass SI im Katalysatorbett fixiert ist, während R und P diese Schüttung passieren.

Die Vorgehensweise lässt sich auch auf komplexere Mechanismen anwenden. Dabei ergeben sich so viele PDEs wie es Spezies gibt. Um kinetische Parameter oder Oberflächenkonzentrationen zu ermitteln, müssen diese PDEs numerisch oder analytisch gelöst werden. In Kapitel 7.4.1 wird daher auf die numerische Lösung von PDE-Modellen näher eingegangen.

#### 5.1.1.1 Differentialgleichungen

Die SSITKA erfordert insbesondere die Berücksichtigung nicht-stationärer Randbedingungen. Für den realen Rohrreaktor wird ausgehend vom idealen Strömungsrohr mit Pfropfenströmung und idealer Vermischung im Rohrquerschnitt ein dispersiver Term in axialer Richtung eingeführt. Die Konzentration  $c_i(x,t)$  einer beliebigen Komponente  $i$  an der Position  $x$  zur Zeit  $t$  in einem Reaktionsnetz mit  $j$  Reaktionen ergibt sich dann aus der allgemeinen Stoffbilanz:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}} = \underbrace{-w \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}} + \underbrace{D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}} + \underbrace{\sum_j v_{i,j} r_{V,j}} \quad 5-2$$

Akkumulations – Konvektions – Dispersions – Reaktionsterm

Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung. Dabei ist  $r_{V,j}$  die Reaktionsrate in der  $j$ -ten Reaktion bezogen auf das Leerraumvolumen  $V_L$  (s. Kapitel 5.1.2). Sie hängt in der Regel von den Konzentrationen der einzelnen Stoffe  $i$  ab. Außerdem werden Konvektion (mit der Annahme:  $w \neq f(x)$ ) und Dispersion in Richtung der axialen Koordinate  $x$  betrachtet.

### 5.1.1.2 Randbedingungen

Um die partielle Differentialgleichung 5-2 zu lösen, sind Randbedingungen notwendig (vgl. Kapitel 7.4.1.1). In Anwesenheit eines differentiellen Operators der Ordnung  $n$  werden  $n$  Randbedingungen benötigt. Für eine DGL 2. Ordnung sind also zwei Randbedingungen erforderlich.

Eine Randbedingung vom Typ "Dirichlet" schreibt am Eingang des Rohres für alle Zeiten  $t$  eine Konzentration vor:

$$c_i(0, t) = c_{i,0}. \quad 5-3$$

Diese Eingangskonzentration kann generell zeitabhängig sein. In vielen Fällen handelt es sich aber um eine Konstante. Sobald Dispersion eine Rolle spielt, ist den Randbedingungen besondere Aufmerksamkeit zu widmen, v. a. der Dirichlet-Randbedingung. Der Eingangsstrom in den Reaktor ist so eingestellt, dass sich am Anfang des Rohres eine bestimmte Konzentration ergibt (Gl. 5-3). Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass direkt nach Eintritt in den Reaktor Dispersion herrscht, die den Eingangswert verändert. In diesem Fall ist eine Danckwerts-Randbedingung zu bevorzugen (vgl. Kapitel 7.4.1.1):

$$\frac{\partial c_i(0, t)}{\partial x} = -\frac{w}{D_{ax}}(c_{i,0}(t) - c_i(0, t)), \quad 5-4$$

mit der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  und dem axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$ . Hierin ist  $c_{i,0}(t)$  die Konzentration im anströmenden Frischgas (bei  $x \rightarrow -\infty$ ) und  $c_i(0, t)$  die Konzentration im Eingangsquerschnitt der Katalysatorschüttung. Die Bedingung besagt, dass die Differenz der Konvektionsströme,  $w \cdot c_{i,0}(t) - w \cdot c_i(0, t)$ , gleich ist dem Diffusionsstrom durch den Eingangsquerschnitt,  $-D_{ax}(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$ , längs des dort schon ausgebildeten Konzentrationsgefälles.[Wic1975]

Unter Berücksichtigung axialer Dispersion ( $D_{ax} \neq 0$ ) wird darüber hinaus eine zweite Randbedingung benötigt. Diese beschreibt i. d. R. den Austritt aus dem Rohr über eine Ableitung. Eine typische Kondition ist die so genannte Neumann-Randbedingung:

$$\left. \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad 5-5$$

Um eine Unstetigkeit am Reaktorausgang zu vermeiden, wurde allerdings nicht wie in Gl. 5-5 die erste sondern die zweite Ableitung gleich Null gesetzt, so dass kein horizontaler Konzentrationsverlauf erzwungen wird sondern sich lediglich die Steigung am Reaktorausgang nicht ändert.

#### 5.1.1.3 Anfangsbedingungen

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  muss ein Profil  $c_i(x,0)$  vorgegeben werden. Sehr oft wird dabei

$$c_i(x,0) = c_{i,0} \quad 5-6$$

gesetzt, um ein konstantes Profil in  $x$  und gleichzeitig eine Konsistenz zwischen Anfangsbedingung und Randbedingung zu erreichen.

### 5.1.2 Bezugsgrößen

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_j$  sind den IUPAC-Richtlinien entsprechend definiert als Änderung der Stoffmenge bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten pro Zeiteinheit. Um die Berechnungen nicht auf extensive Variablen stützen zu müssen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit üblicherweise in Relation zur Größe des Reaktionssystems gesetzt, was in der heterogenen Katalyse i. d. R. die Masse, die Oberfläche oder das Volumen des Katalysators bzw. der Katalysatorschüttung ist. Bei Verwendung der Stoffmengenkonzentration  $c$  als Maß für die Konzentration der Reaktanten in der fluiden Phase ist es sinnvoll, eine volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_V$  bzw.  $r_{V,j}$  einzuführen. Diese wird in Analogie zu homogenen Systemen als Quotient aus der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsvolumen definiert. Bei einem heterogenen System (Katalysator mit konstanter Korngrößenverteilung und Schüttdichte) ist das tatsächliche Reaktionsvolumen proportional zum Leerraumvolumen  $V_L$  (inkl. Poren und Zwischenkornvolumen) der Schüttung, so dass dieses als Bezugsgröße gewählt

werden kann.[Dro2002]  $V_L$  ergibt sich aus dem Katalysatorvolumen  $V_K$  und der Porosität  $\varepsilon_S$  einer Schüttung mit dem Volumen  $V_{\text{Schütt}}$  nach Gl. 5-7:

$$V_L = \varepsilon_S \cdot V_{\text{Schütt}} = \frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_S} \cdot V_K \quad 5-7$$

Dabei ist  $\varepsilon_S$  der Anteil des Leerraumvolumens ( $V_L$ ) am Gesamtvolumen ( $V_{\text{Schütt}}$ ) der Schüttung:

$$\varepsilon_S = \frac{V_L}{V_{\text{Schütt}}} \quad 5-8$$

Die Verwendung des Leerraumvolumens als Bezugsgröße ermöglicht es, direkt mit den bekannten Anfangskonzentrationen für Gasphasen-Komponenten zu rechnen, d. h. die Konzentrationen in der Gasphase müssen nicht auf andere Bezugsvolumina umgerechnet werden. Dabei ist wie schon bei der Auswertung der TP-Reaktionsmessungen (Kapitel 3.4.1) zu beachten, dass der Gesamtvolumenstrom durch Stoffmengenänderungen während der Reaktion beeinflusst wird. Bei den Isotopenexperimenten werden zwar Umsätze bis ca. 80 % ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ) erreicht, aus den unter diesen Bedingungen gemessenen Volumenanteilen der Reaktionsprodukte ergibt sich nach Gl. 3-15 (S. 36) allerdings eine Volumenvergrößerung von lediglich 1,5 %. Deshalb kann in guter Näherung Volumenbeständigkeit und damit eine über die Schüttung konstante Strömungsgeschwindigkeit  $w$  angenommen werden.

Für am Katalysator auftretende Spezies (z. B. Aktivzentren oder Adsorbate) bzw. den Katalysator selbst ist im Gegensatz zu den gasförmigen Reaktanten die Verweilzeit als unbegrenzt ( $\tau \rightarrow \infty$ ) anzusetzen. Damit ist für diese Spezies der Konvektionsterm in der Stoffbilanzgleichung gleich Null. Die zugehörigen Konzentrationen ergeben sich nach Gl. 5-9 aus ihrer Stoffmenge bezogen auf das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung:

$$c_i = \frac{n_i}{V_L} \quad 5-9$$

Wie diese Stoffmengen ermittelt werden können, wird in Kapitel 5.2.6 und 5.2.7 näher erläutert.

### 5.1.3 Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit

Unter isobaren Versuchsbedingungen sind die Gasvolumina und damit die Strömungsgeschwindigkeiten, Konzentrationen und Verweilzeiten temperaturabhängig, was bei der Modellierung berücksichtigt werden muss. Dies kann, wie im Folgenden gezeigt wird, durch Anwendung des idealen Gasgesetzes geschehen.

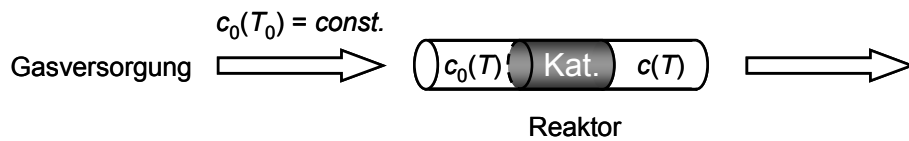


Abb. 5-3: Temperaturabhängigkeit der Konzentration.

Das Schema in Abb. 5-3 zeigt die für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit relevanten Größen. Dabei gilt für die Konzentration:

$$c_0(T) = c_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad 5-10$$

Schließlich ergibt sich aus der allgemeinen Stoffbilanz (Gl. 5-2) für eine Komponente  $i$  die temperaturabhängige Beziehung:

$$\frac{\partial c_i(T)}{\partial t} = -w(T) \cdot \frac{\partial c_i(T)}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_i(T)}{\partial x^2} + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \quad 5-11$$

mit

$$w(T) = w(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \quad 5-12$$

Aufgrund des fehlenden Konvektions- und Dispersionsterms zeigen die Festkörperspezies diese Temperaturabhängigkeit nicht. Das schließt aber selbstverständlich nicht aus, dass deren Kinetik temperaturabhängig ist.

### 5.1.4 Verweilzeit des Gesamtsystems

Damit bei der SSITKA nur die intrinsische Kinetik gemessen wird, ist dem experimentellen Aufbau besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Ein Konzentrationsprung ist in der Praxis keine perfekte Dirac- $\delta$ -Funktion. Die mathematische Beschreibung erfordert daher eine empirische Anpassung an die Kurve durch einen Dispersionsterm, der die Rückvermischung und sonstige Zeitverzögerungen, wie z. B. bei der Messwerterfassung, außerhalb des Reaktors bzw. der Katalysatorschüttung berücksichtigt.

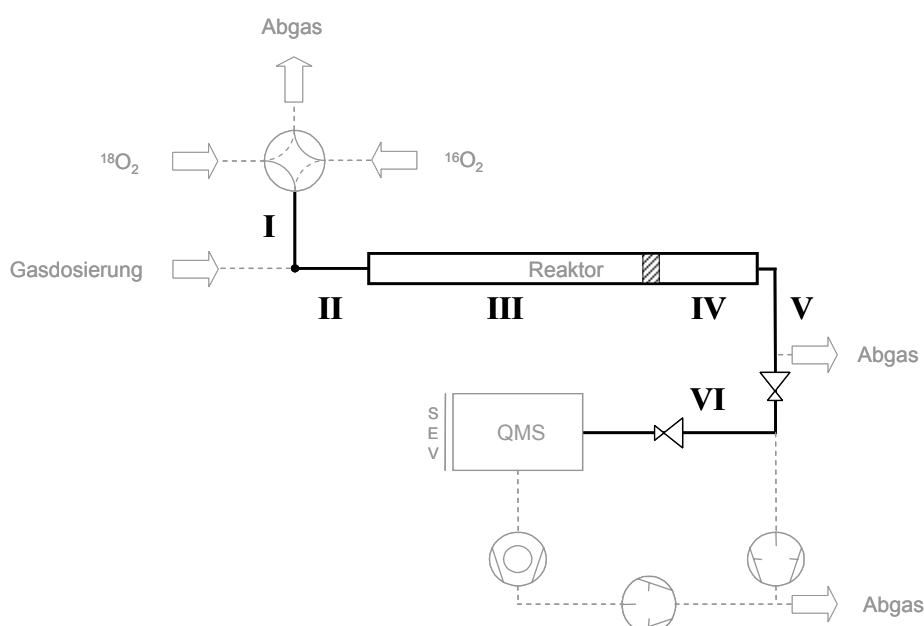


Abb. 5-4: Verweilzeitelemente der Peripherie.

Wie in Abb. 5-4 gezeigt, kann die Peripherie als eine Folge von Volumenelementen betrachtet werden, deren Verweilzeitbeitrag sich aus ihrem Volumen und dem Volumenstrom ergibt. Der Teilstrang der Gasversorgung, durch den Sauerstoff zudosiert wird (I), hat aufgrund des geringen Volumenstroms von  $2 \text{ mL min}^{-1}$  dabei besonders großen Einfluss. Aus den in Tab. 5-1 angegebenen Werten ergibt sich eine Gesamtverweilzeit von ca. 39 s für den Bereich zwischen Sauerstoff-Umschaltung und Katalysatorschüttung (I bis III). An diese schließt sich ein Element mit einer Verweilzeit von ca. 12 s an, das von den Reaktionsprodukten durchlaufen wird (IV und V). Letztes Element ist die MS-Analytik (VI), über deren Verweilzeitverhalten bis zum SEV-Detektor als Endpunkt keine präzisen Angaben gemacht werden können. Es ist jedoch

anzunehmen, dass diese Verweilzeit durch das Hochvakuum und die damit verbundenen hohen Gasgeschwindigkeiten als gering eingestuft werden kann.

**Tab. 5-1:** Verweilzeitelemente der Peripherie.

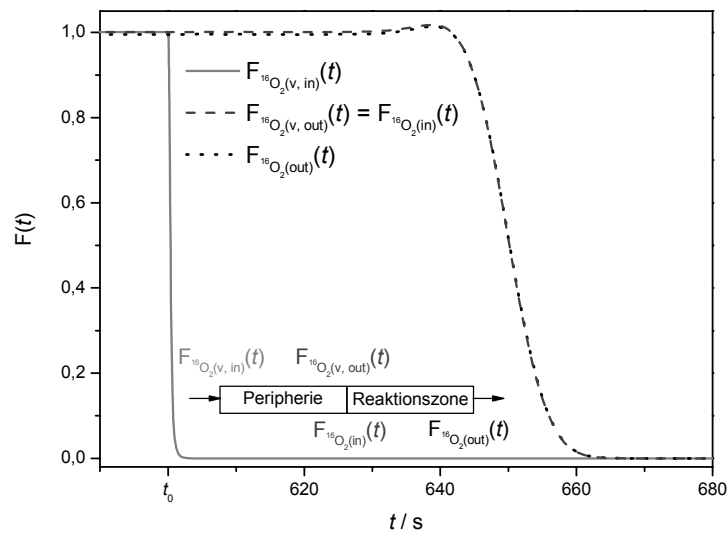
	$L / \text{m}$	$d_i / \text{mm}$	$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$
I	0,25	1,9	2
II	1,18	1,9	20
III	0,20	4,0	20
<i>Katalysatorschüttung</i>			
IV	0,10	4,0	20
V	1,00	1,9	20
VI	?	?	?

Die Abweichung des Sprungs von der idealen Sprungfunktion resultiert also hauptsächlich aus Verweilzeitelementen vor und hinter dem Reaktor, so dass die gemessene Sprungfunktion nicht exakt der Funktion entspricht, die auf den Katalysator wirkt. Für die mathematische Beschreibung solcher gekoppelten Verweilzeit-Elemente muss das Ausgangssignal eines Elements als Eingangssignal des folgenden Elements angesetzt werden. Dessen Ausgangssignal ist die Integralkombination aus der Eingangsfunktion mit der Verweilzeit-Verteilungsfunktion des Elements, geht also aus der Faltung dieser Funktionen hervor, ein Vorgang, der sich für alle folgenden Elemente wiederholt. Dennoch lassen sich Elemente, in denen keine Reaktion stattfindet zu einer Funktion zusammenfassen und kommutativ behandeln, da alle Verweilzeitelemente durch lineare Differentialgleichungen beschrieben werden können.[Sto1988, Sha1997] Dementsprechend werden die Verweilzeitelemente von Leitungssystem und Analytik in einem Verweilzeitelement zusammengefasst, dessen Ausgangssignal als Eingangssignal für die eigentliche Reaktionszone (Katalysatorschüttung) angesetzt wird. Der zusammengefasste Bereich wird als Volumenelement mit einer Verweilzeit  $\tau_v$  betrachtet, dessen Verweilzeitverhalten – genau wie der eigentliche Reaktor – mit einem Dispersionsmodell beschrieben werden kann.[Bae1987] Die oben eingeführte allgemeine Stoffbilanz für ein reales Rohr mit Dispersion vereinfacht sich aufgrund des ausbleibenden Reaktionsterms für die Peripherie (Leitungssystem der Länge  $L_v$ ) zu:



$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_v^2} \quad 5-13$$

Die Lösung dieser Gleichung zur Ermittlung der Antwortfunktion eines solchen nichtidealen Rohres auf eine Sprungfunktion am Eingang erfolgt numerisch. Die transienten Sprungantworten am Ein- und Ausgang der Katalysatorschüttung ( $F_{^{16}\text{O}_2(\text{in})}(t)$  und  $F_{^{16}\text{O}_2(\text{out})}(t)$ ) auf den Isotopentausch am Eingang des Leitungssystems ( $F_{^{16}\text{O}_2(\text{v},\text{in})}(t)$ ) sind beispielhaft in Abb. 5-5 dargestellt.



**Abb. 5-5:** Modellierter Konzentrationssprung am Eingang des Leitungssystems ( $F_{^{16}\text{O}_2(\text{v},\text{in})}(t)$ ), sowie die Verweilzeitverteilungen der Sprungantworten am Ein- ( $F_{^{16}\text{O}_2(\text{in})}(t)$ ) und Ausgang der Reaktionszone ( $F_{^{16}\text{O}_2(\text{out})}(t)$ ).

Die minimale Abweichung des Eingangssignals vom idealen Sprung (bei  $t_0$ ) ist technisch bedingt. Da eine Unstetigkeit (Rechteckpuls) für den PDE-Solver eine nahezu unüberwindbare Hürde darstellt, wurde der Dirac-Sprung in diesem Fall durch eine halbe Gaußkurve mit sehr geringer Halbwertsbreite approximiert, um den Sprung differenzierbar zu machen. Das leichte Überschwingen der modellierten Sprungantworten bei  $t = 645$  s ist ebenfalls durch den Solver verursacht.

Aufgrund des kleinen Leerraumvolumens in der Katalysatorschüttung ( $V_L = 5,08 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ ) und der ebenfalls geringen axialen Dispersion in diesem Bereich ( $D_{ax} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) weichen die Sprungantworten am Ein- und Ausgang der Reaktionszone kaum voneinander ab. Die axiale Dispersion im Leitungssystem wurde durch empirische Anpassung an den experimentellen Kurvenverlauf (von Sauerstoff) ermittelt ( $D_{ax, v} \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

## 5.2 Reaktionsmodell

Die Auswertung des am Reaktorausgang gemessenen Antwortsignals erfordert neben dem Reaktormodell ein adäquates Reaktionsmodell, d. h. geeignete kinetische Ansätze zur Beschreibung einzelner Reaktionsschritte. Die detaillierte Modellierung eines Reaktionsmechanismus unter Verwendung des oben eingeführten heterogenen Reaktormodells mit Pfropfenströmung führt dabei zu partiellen Differentialgleichungen.

Im Rahmen der Modelldiskriminierung gilt es, verschiedene mögliche Modelle zu vergleichen, z. B.:



Dabei sei R das gasförmige Edukt, SI das Oberflächenintermediat und P das gasförmige Produkt der Reaktion. Ist ein Modell gefunden, das die Experimente sinnvoll widerspiegelt, muss gezeigt werden, dass nicht auch andere Modelle das Verhalten genauso gut beschreiben (Modelldiskriminierung).

Im Folgenden soll das der Modellierung zugrunde liegende Reaktionsmodell schrittweise aufgebaut werden.

### 5.2.1 *Potenzansatz für Geschwindigkeitsgesetze*

Die umfassendste Beschreibung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird ermöglicht, wenn der Reaktionsmechanismus, der sich aus Elementarschritten zusammensetzt, bekannt ist. Für komplexe Reaktionen, insbesondere in der heterogenen Katalyse, ist jedoch in den seltensten Fällen ein derart detailliertes Bild des Reaktionsablaufs zugänglich. Darüber hinaus erfordert eine quantitative Anpassung des Modells an experimentelle Daten, dass auch alle Spezies bzw. Zwischenstufen, die Teil des Reaktionsmechanismus sind, messtechnisch erfasst werden. Fehlende Daten können hier nur in begrenztem Umfang durch geeignete Annahmen ersetzt werden.

Von den allgemein anerkannten sieben Schritten einer heterogen katalysierten Reaktion [Bae1987]

- I. Transfer des Edukts durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Katalysators
- II. Porendiffusion
- III. Chemisorption
- IV. Oberflächenreaktion
- V. Desorption
- VI. Diffusion aus der Pore
- VII. Transfer durch die Grenzschicht in den Reaktionsgasstrom

beinhalten nur die Schritte III bis V hohe Aktivierungsenergien.[Hap1972] Der Fokus soll daher auf diesen Schritten als Teil des Mechanismus liegen. Die Schritte I und VII lassen sich durch hohe Flussraten minimieren, II und VI durch die Verwendung eines Katalysatorpulvers mit kleinen Korngrößen. Die Massentransportlimitierung zwischen Katalysator und fluider Phase ist zwar von großer Bedeutung für praktische Applikationen jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Beschreibung der Kinetik einer Reaktion lässt sich weiter vereinfachen unter der Annahme, dass nur ein Schritt des Mechanismus mit einer nennenswerten Änderung der freien Energie verbunden ist, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.[Hap1972] Aus diesem Grund werden oftmals formalkinetische Geschwindigkeitsansätze für die Beschreibung einer Reaktion herangezogen; dabei werden mehrere nicht im Detail

bekannte Elementarschritte zu einer Bruttoreaktion zusammengefasst. In dieser Arbeit wurden Potenzansätze der Form

$$r_{V,j} = k_j(T) \cdot \prod_i c_i^{n_{i,j}} \quad 5-16$$

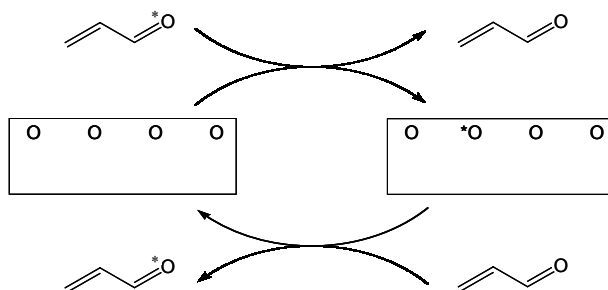
verwendet. Dabei ist  $k_j$  die Geschwindigkeitskonstante der  $j$ -ten Reaktion, deren Temperaturabhängigkeit durch den Arrheniusansatz beschrieben wird:

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R \cdot T}\right) \quad 5-17$$

Die Reaktionsteilordnungen  $n_{i,j}$  müssen nicht ganzzahlig sein, insbesondere bei Gasphasenreaktionen werden häufig gebrochene Reaktionsordnungen gefunden. Eine Interpretation dieser Werte ist nicht immer möglich.

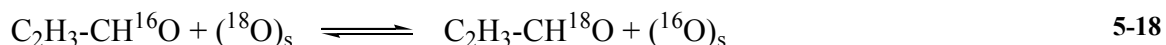
### 5.2.2 Sauerstofftausch

Grundlage des Reaktionsmodells ist die Beteiligung des im Katalysator gebundenen Sauerstoffs am Reaktionsmechanismus. Ein reiner Gasphasenmechanismus ist nicht in der Lage, die in Kapitel 4.4 vorgestellten Beobachtungen zu beschreiben. Vor allem die Tatsache, dass selbst nach längerer Zeit unter Acrolein und  $^{18}\text{O}_2$  noch  $^{18}\text{O}$ -freie Oxidationsprodukte gebildet werden, zeigt, dass ein  $^{16}\text{O}$ -Lieferant vorhanden sein muss. Hierfür kommt ausschließlich das Edukt Acrolein in Frage, das offensichtlich seinen Carbonylsauerstoff gegen im Mischoxid gebundenen Sauerstoff austauscht (Abb. 5-6).

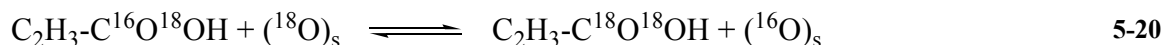
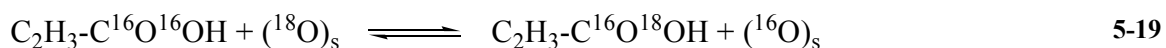


**Abb. 5-6:** Sauerstoffaustauschreaktion zwischen Acrolein und dem Katalysator.

Das Vorliegen von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein in Anwesenheit des Katalysators konnte von Ott durch GC-MS-Messungen verifiziert werden.[Ott2004] Da Produkte und Edukte in diesem Fall äquivalent sind und ein kinetischer Isotopeneffekt bei der Markierung mit  $^{18}\text{O}$  experimentell nicht beobachtet wurde, kann eine Gleichgewichtsreaktion mit identischen Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{tausch\_Acr}}$ ) für Hin- und Rückreaktion formuliert werden:



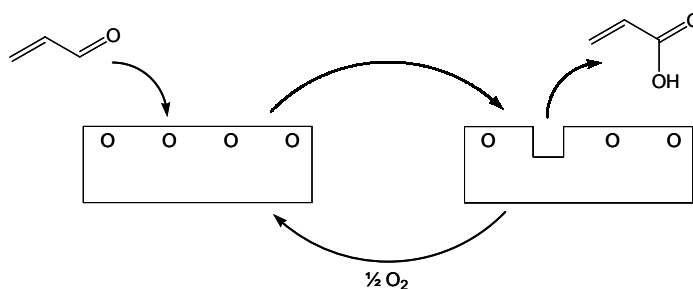
Wie in Kapitel 4.4.5 gezeigt, ist auch Acrylsäure in der Lage, Sauerstoff mit der Oberfläche auszutauschen. Für die Wechselwirkung der verschiedenen Isotopomere mit dem Katalysator werden zwei Gleichgewichtsreaktionen formuliert. Die vier Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{tausch\_Acs}}$ ) sind auch hier identisch, da ein kinetischer Isotopeneffekt bei der Markierung mit  $^{18}\text{O}$  experimentell nicht beobachtet wurde:



Weder die Austauschreaktion und die damit verbundene Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein noch die Acrylsäurebildung finden in der Gasphase – in Abwesenheit eines Katalysators – statt.

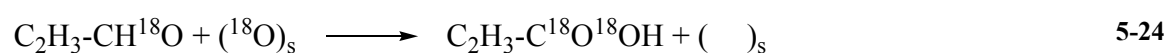
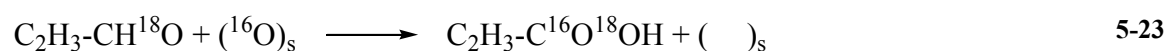
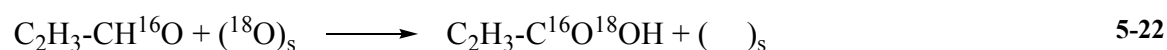
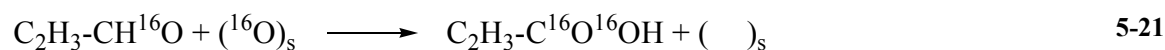
### 5.2.3 Selektivoxidation

Beide Aldehydspezies aus Gl. 5-18 können mit Katalysatorsauerstoff zu Acrylsäure reagieren, wobei eine Sauerstoffleerstelle im Festkörper entsteht (Abb. 5-7).



**Abb. 5-7:** Selektivoxidation von Acrolein am Mischoxid und die nachfolgende Reoxidation des Katalysators.

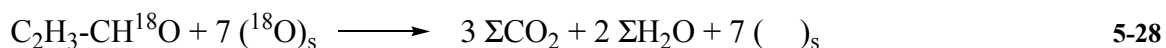
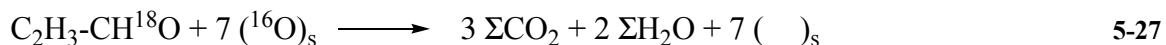
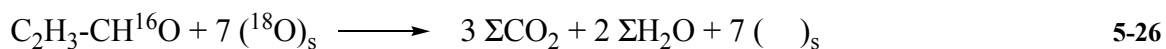
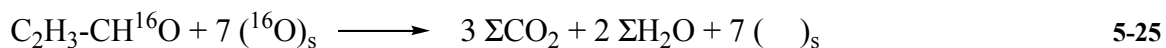
Die Bildung der gemischtmarkierten Säure ist dabei auf zwei Wegen möglich: durch Reaktion von markiertem Acrolein ( $^{18}\text{Acr}$ ) mit  $(^{16}\text{O})_s$  oder durch Reaktion von unmarkiertem Acrolein mit  $(^{18}\text{O})_s$  des Festkörpers. Aufgrund der mesomeren Eigenschaften der Carboxylgruppe sind die beiden Spezies identisch ( $^{16}^{18}\text{Acs} = ^{18}^{16}\text{Acs}$ ) und können nicht nach Herkunft der Sauerstoffatome unterschieden werden.



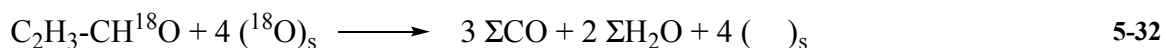
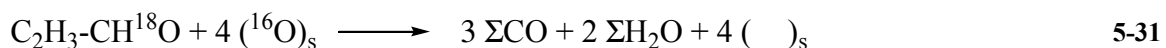
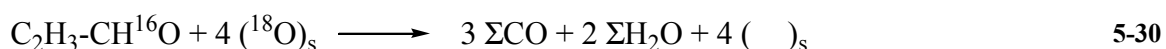
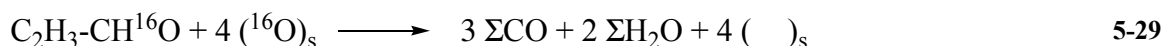
Insgesamt ergeben sich damit vier Teilreaktionen mit identischen Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{Acs}}$ ).

#### 5.2.4 Totaloxidation

Die Totaloxidation von Acrolein zu  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  und Wasser ist überaus komplex. Zwar wurden auf den Mischoxiden Coke-Ablagerungen ( $\text{CH}_x$ ) als katalysatorgebundene Zwischenstufe auf dem Weg der Totaloxidation gefunden, die Formulierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus liegt aber in weiter Ferne. Für die Modellierung wurden daher nur die einfachen Bruttogleichungen (Gl. 3-9 und Gl. 3-10) angesetzt, die keine Beschreibung der Isotopenaufspaltung zulassen. Die Isotopenmarkierung der sieben bzw. vier Sauerstoffatome, mit denen ein Molekül Acrolein zu  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}$  reagiert, kann statistisch verteilt sein. Über die Verteilung dieser Atome in den fünf sauerstoffhaltigen Produktspezies ( $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{18}^{18}\text{O}_2$ ) kann nur spekuliert werden. Somit werden die Totaloxidationsprodukte als Summe ihrer Isotopenderivate betrachtet, die Acroleinmoleküle reagieren formal ausschließlich mit  $(^{16}\text{O})_s$  oder  $(^{18}\text{O})_s$ . Da auf der Produktseite keine Unterscheidung stattfindet, spielt dies bei der Summenbildung im Reaktionsterm keine Rolle. Die in Kapitel 4.4.5 vorgestellte Folgeoxidation der Acrylsäure wird im Modell nicht berücksichtigt, da die Totaloxidationsprodukte nicht nach ihrer Herkunft differenziert werden können. Für die Reaktion zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  werden je vier Gleichungen benötigt:



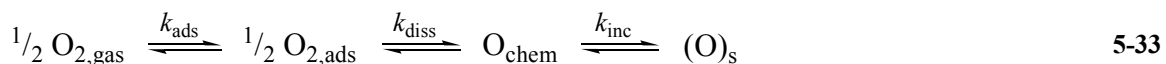
und



$\Sigma\text{CO}$ ,  $\Sigma\text{CO}_2$  und  $\Sigma\text{H}_2\text{O}$  beschreiben hier jeweils die Summe der Isotopomere, die im Modell nicht unterschieden werden. Die Geschwindigkeitskonstante der  $\text{CO}_2$ -Bildung (Gl. 5-25 bis 5-28) ist  $k_{\text{CO}_2}$ , die der CO-Bildung (Gl. 5-29 bis 5-32) ist  $k_{\text{CO}}$ .

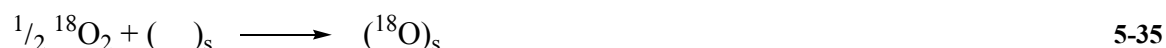
### 5.2.5 Reoxidation des Katalysators

Die Regeneration des Katalysators mit Gasphasensauerstoff, d. h. die Reoxidation von Sauerstoffleerstellen, schließt den Katalysezyklus. Auch die Sauerstoffaufnahme des Mischoxids ist zusammengesetzt aus einer komplexen Abfolge von Teilschritten.[Hab2000] Gl. 5-33 zeigt die darin enthaltene Adsorption von molekularem Sauerstoff, die Sauerstoffdissoziation und den Sauerstoffeinbau, wobei der Ladungstransfer nicht dargestellt ist:



Mit der vereinfachenden Annahme, dass nur ein Schritt des Mechanismus mit einer nennenswerten Änderung der freien Energie verbunden ist, lässt sich Gl. 5-33 zu einem Bruttoreaktionsschritt zusammenfassen. Diese Reaktion findet sowohl mit  $^{16}\text{O}_2$  als auch mit  $^{18}\text{O}_2$  statt. Aufgrund der Tatsache, dass in keinem der durchgeführten Experimente ein

Massensignal bei  $m/z = 34$  ( $^{16,18}\text{O}_2$ ) detektiert wurde, kann die Rückbildung des Gasphasensauerstoffs durch Rekombination von zwei Katalysatorsauerstoffzentren und anschließende Desorption vernachlässigt werden. Auch die Tatsache, dass die Sauerstoffkurve deckungsgleich mit dem inerten Tracer verläuft, bestätigt dies (vgl. Kapitel 4.4.2, Abb. 4-13).



Die Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau von  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  ( $k_{\text{reox}}$ ) unterscheiden sich nicht.

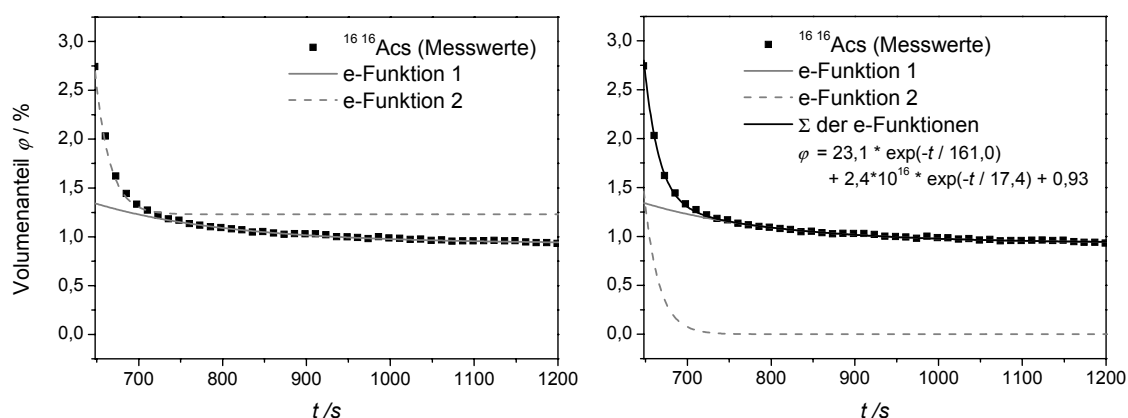
### 5.2.6 Bulkbeteiligung

Ausgehend von dem in Kapitel 4.2.1 diskutierten Pool-Modell kann i. d. R. bereits aus der Form der abfallenden Konzentrationskurve der unmarkierten Spezies (auch Relaxationskurve genannt) auf mechanistische Details der Oberflächenreaktion geschlossen werden.[Sha1995] Die Relaxationskurve von Produkten, die nur eine adsorbierte Zwischenstufe durchlaufen, fällt sofort nach dem Sprung exponentiell ab. Entsteht ein Produkt parallel aus mehreren Zwischenstufen, ist der Konzentrationsverlauf die Summe mehrerer Exponentialkurven. Eine sigmoide Kurve zeigen Produkte, die zwei serielle Pools durchlaufen.

Auch der Verlauf der Acrylsäurekonzentration kann – v. a. bei hohen Temperaturen – durch zwei sich überlagernde Exponentialkurven beschrieben werden (s. Abb. 5-8). Die Konzentration sinkt zunächst schnell, läuft dann aber nur langsam einem stationären Endwert entgegen. Das lässt nun zunächst auf zwei verschiedene Oberflächenintermediate schließen, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abreagieren. Allerdings handelt es sich bei dem in dieser Arbeit untersuchten katalytischen System um einen oxidischen Vollkatalysator, d. h. die sprunghaft ausgetauschte Komponente Sauerstoff findet sich nicht nur in Form von Oberflächenintermediaten auf dem Katalysator, sie ist vielmehr Hauptbestandteil des Festkörpers. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der beobachtete Verlauf der



Relaxationskurven durch die Überlagerung von an der Oberfläche stattfindenden Reaktionen und dem Austausch von Sauerstoffspezies zwischen der Oberfläche und dem – den Reaktanten nicht direkt zugänglichen – Katalysatorbulk verursacht ist. Die Geschwindigkeiten des Markierungstransfers unter den transienten Isotopenbedingungen können demnach zusätzlich Isotopenaustauschprozesse zwischen den Aktivzentren an der Oberfläche und dem Katalysatorbulk beinhalten. Im Folgenden werden einige Aspekte diskutiert, die für die Beteiligung von Bulksauerstoff sprechen.



**Abb. 5-8:** Transiente Antwort der unmarkierten Acrylsäure auf den Sauerstoffsprung in der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 345 °C. Die zwei Exponentialfunktionen (links) führen einzeln nicht zum Fit. Erst deren Superposition (rechts) gibt die experimentellen Werte im gesamten Zeitintervall wieder.

So gibt es diverse *Literaturbeispiele*, die eine *Bulkbeteiligung dokumentieren*. Mirodatos *et al.* fanden bei der selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  an einem Zeolith-trägerten Co-Katalysator Austauschgeschwindigkeiten des Trägers mit den Oberflächenintermediaten in der Größenordnung von ca.  $0,05 \text{ s}^{-1}$  pro Oberflächenzentrum.[Sad2001] Auch in einer SSITKA-Studie von Smith *et al.* zur Methanoxidation an Molybdänoxid in Kombination mit Raman-Spektroskopie wurde eindeutig der Einbau von Gittersauerstoff des Katalysators detektiert.[Smi1993] Smith errechnete eine Beteiligung von ca. 30 Atomlagen, durch welche die reduzierten Oberflächenzentren reoxidiert wurden. Von Ueda wurde eine Reihe von Bismutmolybdaten zur Propenoxidation mit Isotopenstudien untersucht.[Ued1981, Ued1982, Ued1982b, Ued1984, Ued1986] Die Beteiligung des Gittersauerstoffs war ebenfalls ausgeprägt und variierte von Katalysator zu Katalysator. Einer Abschätzung zufolge waren teilweise mehr als 100 Atomlagen beteiligt.

Eine Beteiligung von Oberflächen- und Bulksauerstoff am Acrylsäurekatalysator wurde bereits von Böhling *et al.* beschrieben.[Boe2000] Die Autoren zeigen in *CPR- und TG/DTA-MS-Untersuchungen*, dass der aktive Oberflächensauerstoff durch Bulksauerstoff regeneriert wird.

Ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung von Bulksauerstoff ergibt sich aus *XAS-Messungen* an den hier untersuchten Mo/V-Mischoxiden mit variiertem Wolframanteil.[Haa2003, Kam2007] Die Spektren an der Mo-K-, der V-K- und der W-L<sub>3</sub>-Kante zeigen einen reversiblen Wechsel der durchschnittlichen Oxidationsstufen der Molybdän- und Vanadiumzentren in Reduktions-Oxidations-Zyklen. Wolfram ändert seine Oxidationsstufe (W<sup>VI</sup>) nicht. Die Oxidationsstufe von Molybdän liegt während der Reduktion mit Acrolein bei 380 °C relativ stabil bei etwa 5,5. Erst bei höheren Temperaturen bricht diese Stabilität zusammen und Molybdän wird zu einer MoO<sub>2</sub>-analogen Struktur reduziert. Die Vanadiumzentren lassen sich in den wolframhaltigen Mischoxiden von V<sup>V</sup> bis V<sup>III</sup> reduzieren, im wolframfreien System bis V<sup>IV</sup>. Allerdings geschieht dies bei der Reduktion mit Acrolein erst oberhalb 450 °C auf einer Zeitskala von einigen Stunden.

**Tab. 5-2:** Abschätzung des ausbaubaren Sauerstoffs in 50 mg Katalysator unter der Annahme eines Oxidationsstufenwechsels Mo<sup>VI</sup> → Mo<sup>IV</sup> und V<sup>V</sup> → V<sup>IV</sup> (V<sup>III</sup> mit Wolfram).

W-Anteil $c$ in Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub><math>c</math></sub> O <sub><math>x</math></sub>	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5
$n(\text{O})_{\text{total}}$ in 50 mg oxidiertem Katalysator / mmol	1,09	1,05	1,02	1,00	0,97	0,94	0,91	0,88
$n(\text{O})_{\text{total}}$ in 50 mg reduziertem Katalysator / mmol	0,84	0,80	0,78	0,77	0,76	0,75	0,74	0,73
$\Delta n(\text{O})_{\text{total}}$ (ox-red) / mmol	0,25	0,25	0,24	0,23	0,21	0,19	0,17	0,15

Basierend auf den Ergebnissen der XAS ergibt sich aus der Stöchiometrie (Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W <sub>$c$</sub> O <sub>$x$</sub> ) die *Menge des maximal ausbaubaren Sauerstoffs* ( $\Delta n(\text{O})_{\text{total}}$ ) in mmol entsprechend dem Wechsel der Oxidationsstufen Mo<sup>VI</sup> → Mo<sup>IV</sup> und V<sup>V</sup> → V<sup>IV</sup> (V<sup>III</sup> mit Wolfram). Diese ist in Tab. 5-2 für die Wolframvariation dem insgesamt im hochoxidierten und im mit Acrolein reduzierten Katalysator vorhandenen Sauerstoff gegenübergestellt. Sämtliche Werte beziehen sich auf eine Einwaage von 50 mg.

Ein Vergleich der Menge des durch Reduktion maximal ausbaubaren Sauerstoffs ( $\Delta n(\text{O})_{\text{total}}(\text{ox-red})$  in Tab. 5-2) mit der Menge an getauschtem Sauerstoff während der SSITKA, bei der bis zu 0,25 mmol Sauerstoff (für  $c = 1$  und  $T = 375\text{ °C}$ ) aus dem Katalysator ausgebaut werden, bestätigt die Annahme der Bulkbeteiligung am Reaktionsmechanismus in Form eines Sauerstoffreservoirs. Unter den stationären Bedingungen der SSITKA wird der Katalysator nicht reduziert, sondern der Festkörpersauerstoff  $^{16}\text{O}$  gegen  $^{18}\text{O}$  aus der Gasphase ersetzt. Die Gesamtmenge des während der zehnminütigen Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  aus dem Katalysator ausgebauten  $^{16}\text{O}$  als Funktion der Temperatur und des Katalysators ist bereits in Kapitel 4.4.3 diskutiert worden (s. a. Abb. 4-23, S. 93 und Tab. 5-4, S. 134).

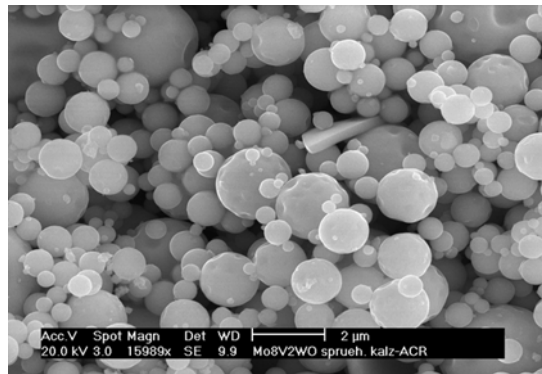
Durch eine grobe *Abschätzung des relativen Anteils von Oberflächensauerstoff am insgesamt im Mischoxid vorhandenen Sauerstoff* in Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. der gemessenen BET-Oberflächen, die für alle Mischoxide der Wolframvariation im Bereich von  $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  liegen [Kun2003, Gie2006], kann die Hypothese der Bulkbeteiligung weiter gestützt werden. Mittels HR-TEM wurde für die Mischoxide eine dem  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp analoge, nanokristalline Struktur mit Abständen der einzelnen Lamellen von ca. 0,4 nm gefunden.[Gie2007, Kam2007] Mit diesem Abstand wurde die Dicke der Oberflächenschicht approximiert. Das Verhältnis von Oberflächensauerstoff zu Gesamtsauerstoff entspricht dem Verhältnis des Volumens einer Kugelschale dieser Dicke zum Volumen der gesamten Kugel unter der Annahme einer homogenen Sauerstoffverteilung über das Katalysatorkorn:

$$\frac{n(\text{O})_{\text{s}}}{n(\text{O})_{\text{total}}} \approx \frac{V_{\text{s}}}{V_{\text{ges}}} \quad 5-36$$

Das Verhältnis der Volumina wiederum ist abhängig vom Partikeldurchmesser und für einige Partikeldurchmesser zwischen 0,2 und  $0,6\text{ }\mu\text{m}$  in Tab. 5-3 dargestellt. Die Größenordnung des Partikeldurchmessers entstammt REM-Aufnahmen der kalzinierten Mischoxide, wie in Abb. 5-9 gezeigt.[Kun2003]

**Tab. 5-3:** Abschätzung des Anteils von Oberflächensauerstoff am Gesamtsauerstoff im Mischoxid in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ( $d_p$ ), sowie die kalkulierte BET-Oberfläche.

$d_p / \mu\text{m}$	$V_s/V_{\text{ges}}$	$V_s/V_{\text{ges}} / \%$	$n(\text{O})_s/n(\text{O})_{\text{total}} / \%$	$A_{\text{BET}}^{\text{calc}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
0,2	0,012	1,20	1,20	15,0
0,3	0,0080	0,80	0,80	10,0
0,4	0,0060	0,60	0,60	7,5
0,5	0,0048	0,48	0,48	6,0
0,6	0,0040	0,40	0,40	5,0



**Abb. 5-9:** REM-Aufnahme des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , sprühgetrocknetes und kalziniertes Pulver, 15989fache Vergrößerung.

Unter der vereinfachenden Annahme einer Kugelgeometrie für die Katalysatorpartikel lässt sich die BET-Oberfläche auch aus dem Partikeldurchmesser abschätzen:

$$A_{\text{BET}}^{\text{calc}} = \frac{A_p}{m_p} = \frac{6}{\rho \cdot d_p} \quad 5-37$$

mit

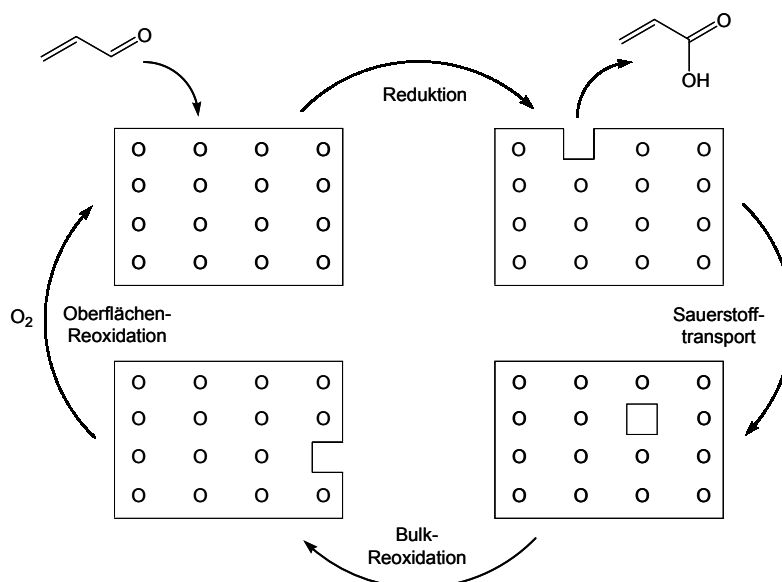
$$A_p = \pi \cdot d_p^2 \quad 5-38$$

$$m_p = \rho \cdot V_p \quad 5-39$$

und

$$V_p = \frac{1}{6} \pi \cdot d_p^3 \quad 5-40$$

Die in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser kalkulierten Werte für die BET-Oberfläche sind ebenfalls in Tab. 5-3 aufgelistet. Sie zeigen für die dargestellten Partikeldurchmesser zwischen 0,2 und 0,6  $\mu\text{m}$  gute Übereinstimmung mit den von Kunert gemessenen BET-Oberflächen von ca.  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [Kun2003] In erster Näherung kann also davon ausgegangen werden, dass nur etwa ein Prozent der im Katalysator vorhandenen Sauerstoffspezies an der Oberfläche exponiert ist. Während der SSITKA werden jedoch schon innerhalb von zehn Minuten bis zu 25 % aller Sauerstoffzentren des Mischoxids ausgetauscht. Näherungsweise folgt daraus eine Beteiligung von ca. 25 Schichten. Dieser Wert gilt für die SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  bei 375 °C und deckt sich sehr gut mit der Abschätzung in Tab. 4-2 (S. 94), in der auf Basis einer Sauerstoff-Packungsdichte von  $10^{19} \text{ Atomen/m}^2$  bis zu 30 beteiligte Lagen ermittelt wurden.

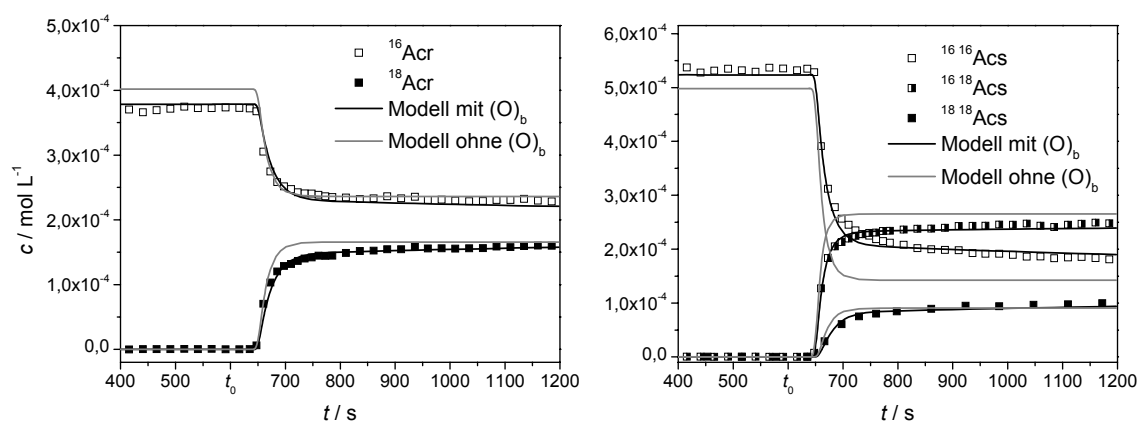


**Abb. 5-10:** Katalysezyklus der Selektivoxidation unter Berücksichtigung des Sauerstofftransports durch das Katalysatorinnere.

Das Modell wird daher – wie in Abb. 5-10 gezeigt – um die Beteiligung des Bulksauerstoffs erweitert, der ein weit größeres Sauerstoffreservoir darstellt als die Menge der Oberflächenzentren:



Nur unter Berücksichtigung dieses Sauerstofftransfers zwischen der Oberfläche und dem Katalysatorbulk lassen sich die stationären Umsätze, die Relaxationszeiten und die sich einstellenden Isotopomerenverhältnisse in der Simulation korrekt beschreiben. Die Menge an Bulksauerstoff und die Geschwindigkeit des Sauerstofftransfers vom Bulk an die Oberfläche und umgekehrt beeinflussen zwar die Isotopenverteilung in den Oberflächenzentren, haben im Modell aber keinen direkten Einfluss auf deren Gesamtkonzentration, da der Transport in beiden Richtungen (in Gl. 5-41 und 5-42) mit derselben Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{hin}} = k_{\text{rück}} = k_{\text{bulk}}$ ) erfolgt. Mit dieser Näherung wird die Problematik einer Mehrdimensionalität, wie sie für einen Diffusionsmechanismus nötig wäre, bei der Beschreibung instationärer Experimente umgangen.



**Abb. 5-11:** SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ . Gegenüberstellung der experimentellen Acrolein- und Acrylsäurekurven mit den modellierten Werten mit (—) und ohne (---) Bulkbeteiligung.

Die Bulkbeteiligung beeinflusst wesentlich die Einstellung der Isotopomerenverhältnisse in den am Reaktorausgang gemessenen Produkten. Die Diskrepanz zwischen experimentellen und simulierten Werten nimmt im Fall der mischoxidkatalysierten Acroleinoxidation mit steigendem Austausch (mit steigender Temperatur) zu, solange die Antwortkurven ohne Berücksichtigung des Austauschs zwischen aktiven Oberflächenzentren und dem Bulksauerstoff als zusätzlichem Sauerstoffpool des Katalysators berechnet werden. In Abb. 5-11 sind die Ergebnisse von Simulationen mit und ohne Beteiligung des Katalysatorbulks den experimentellen Werten einer SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  gegenübergestellt. Die Minimierung des Residuums während der Parameterschätzung führt – im Modell ohne die Berücksichtigung des Bulksauerstoffs als Reservoir an  $^{16}\text{O}$  – dazu, dass die stationären Umsätze vor dem Isotopensprung nicht

zusammen mit den Relaxationskurven quantitativ richtig wiedergegeben werden können (s. Abb. 5-11). Das um die Bulkbeteiligung erweiterte Modell beschreibt dagegen die experimentellen Werte zu jedem Zeitpunkt mit hoher Genauigkeit.

Die Interpretation wird durch die Berücksichtigung des Sauerstofftransports im Katalysator zwar aufwändiger, diese Austauschnebenreaktionen bringen jedoch zusätzliche Informationen über die unter stationären Bedingungen ablaufenden Prozesse und das Verhalten der reaktiven Zentren. So können durch die Modellierung sowohl die Menge an Oberflächensauerstoff als auch die Beteiligung des Bulks quantifiziert werden.

### 5.2.7 Anfangskonzentration der Katalysatorspezies

Der modellierte Verlauf der Acrylsäurekurven in Abhängigkeit von der Bulkbeteiligung zeigt, dass sich die in manchen Messungen auftretende charakteristische Kurvenform, die sich durch Superposition zweier Exponentialfunktionen beschreiben lässt, nur in einem bestimmten Verhältnis der Geschwindigkeit des Sauerstofftransfers durch den Bulk zu den Geschwindigkeiten der Oxidationsreaktionen und der Katalysatorreoxidation findet. Da mit steigender Temperatur diese unterschiedlich aktivierten Reaktionen auch unterschiedlich stark beschleunigt werden, ist es notwendig, die Ergebnisse über die Temperaturvariation hinweg zu betrachten. Nur mit den tatsächlichen Sauerstoffkonzentrationen an der Katalysatoroberfläche und im Bulk kann die Simulation auch bei allen fünf Temperaturen (315 - 375 °C) an die Messwerte angepasst werden.

Für die Modellierung müssen also zunächst die Konzentrationen bzw. Anfangsverteilungen von Sauerstoffspezies an der Oberfläche und im Bulk definiert werden. Diese sind im Gegensatz zu den gasförmigen Komponenten *in situ* nicht erfassbar und lassen sich für eine eindeutige Lösung auch nicht direkt in der Parameterschätzung als weitere Parameter anfitten. Das System ist zwar nicht unterbestimmt, die experimentellen Informationen liegen aber nicht nur in den stationären Umsätzen und den sich einstellenden Isotopomerenverhältnissen nach dem Sauerstoffsprung, sondern auch in der Krümmung der Relaxationskurven sowie der Temperaturvariation, was zu Problemen bei der Parameterschätzung geführt hat, wenn

mit den Geschwindigkeitskonstanten gleichzeitig die Festkörpersauerstoffkonzentrationen ermittelt werden sollten.

Bekannt ist jedoch die *Gesamtmenge des während der SSITKA aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffs* ( $n(O)_{\text{total}}$ , Tab. 5-4) basierend auf der Bilanzierung in Kapitel 4.4.3.2 (Abb. 4-23, S. 93).

**Tab. 5-4:** Stoffmenge und Konzentration (bezogen auf das Leerraumvolumen der Schüttung) des während der SSITKA aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffs.  $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$n(O)_{\text{total}} / \text{mmol}$					$c(O)_{\text{total}} / \text{mol L}^{-1}$				
	315	330	345	360	375	315	330	345	360	375
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	0,02	-	0,06	0,10	0,13	0,5	-	1,3	1,9	2,6
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	0,05	0,08	0,13	0,19	0,25	1,1	1,6	2,5	3,8	4,9
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$	0,04	0,05	0,08	0,12	0,16	0,7	1,1	1,6	2,4	3,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,3	0,6	0,7	1,2	1,6
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,3	0,4	0,6	0,8	1,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_x$	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_5\text{O}_x$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

Aus der Verweilzeit (s. Gl. 4-9) und der Produktbildungsrate  $\bar{r}_p$  (s. Gl. 4-4) lässt sich entsprechend Kapitel 4.2.1.1 darüber hinaus die Menge der an der Oberfläche adsorbierten Spezies bzw. der aktiven Zentren des Katalysators ermitteln. Die Produktbildungsrate ergibt sich direkt aus der Änderung der Profile, detektiert via MS am Reaktorausgang. Die Berechnung der *Gesamtstoffmenge  $n(O)_s$  aktiver Oberflächenspezies* ( $O)_s$  ist nach Burch [Bur1999] theoretisch auch in Anwesenheit von Komponenten möglich, die mehrere markierbare (Sauerstoff-)Atome tragen. Allgemein gilt für eine Reaktion diverser markierter Reaktanten  $R_i$  zu markierten Produkten  $P_j$ , die mehrere Atome des austauschbaren Isotops tragen, folgende Gleichung zur Berechnung der Gesamtmenge aktiver Oberflächenspezies  $n(O)_s$  [Bur1999]:

$$n(O)_s = \sum_{i=1}^R \nu_{R_i} \cdot \dot{V} \cdot c_{R_i}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} + \sum_{j=1}^P \nu_{P_j} \cdot \dot{V} \cdot c_{P_j}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} \quad \text{5-43}$$



Der Faktor  $v_i$  ist hierbei die Anzahl an Atomen des austauschbaren Isotops in einem Molekül der Komponente  $i$ . So gilt z. B. für  $\text{CO}_2$   $v_i = 2$ , wenn Sauerstoff das austauschbare Isotop ist. Bei Edukten und Produkten, die zwei Atome des austauschbaren Isotops tragen (in dieser Arbeit sind das molekularer Sauerstoff, Kohlendioxid und Acrylsäure), wird die Verweilzeit der gemischtmarkierten Spezies aus der Fläche unter der entsprechenden normierten Kurve (vgl. Abb. 4-5, S. 61) multipliziert mit dem Faktor 0,5 bestimmt, da nur je die Hälfte dieser Fläche der Verweilzeit von  $^{16}\text{O}$  bzw.  $^{18}\text{O}$  entspricht. Die gesamte Verweilzeit für solche zwei Sauerstoffatome tragenden Moleküle ist demnach:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{unmarkiert}} + 0,5 \cdot \tau_{\text{gemischtmarkiert}} \quad 5-44$$

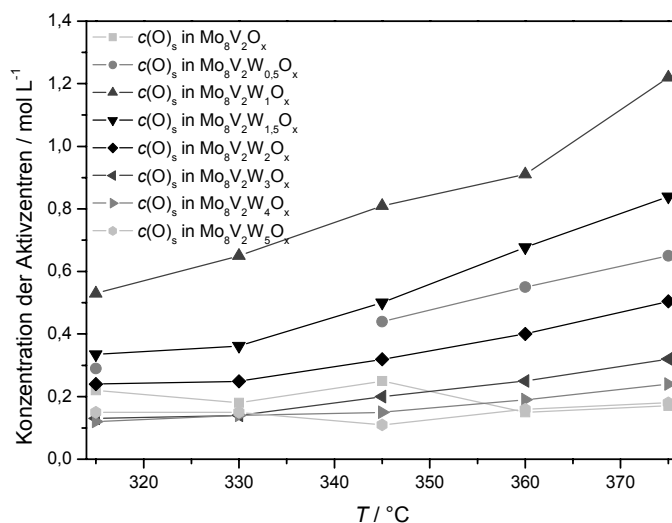
Die Stoffmenge an Intermediaten, die z. B. zu  $\text{CO}_2$  führen, ist dann:

$$n_{\text{CO}_2} = 2 \cdot \dot{V} \cdot c_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} \quad 5-45$$

Letztlich ergibt sich die Gesamtstoffmenge an Aktivzentren für die Partialoxidation von Acrolein:

$$n(\text{O})_s = \dot{V} \cdot c_{\text{Acr}}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} + 2 \cdot \dot{V} \cdot c_{\text{Acs}}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} + 2 \cdot \dot{V} \cdot c_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} + \dot{V} \cdot c_{\text{CO}}^{\text{out}} \cdot \tau_{\text{total}} \quad 5-46$$

Die gemäß Gl. 5-46 aus den Relaxationszeiten  $\tau$  berechneten Konzentrationen der Oberflächenzentren sind in Abb. 5-12 gegen die Ofentemperatur aufgetragen. Eine Auflistung sämtlicher Werte ( $\tau$ ,  $c_i$ ,  $n(\text{O})_s$ ,  $c(\text{O})_s$ ) findet sich in Tab. 7-1 im Anhang. Vor allem die errechneten Konzentrationen der besonders aktiven Mischoxide mit Wolframanteilen  $0,5 \leq c \leq 1,5$  sind temperaturabhängig. Es liegt der Schluss nahe, dass diese vermeintliche Steigerung der Anzahl der Aktivzentren um den Faktor zwei bis drei auf eine Überlagerung der mit der Temperatur ebenfalls steigenden Beteiligung des Katalysatorbulks verursacht ist, d. h. die Zunahme ist eher durch eine Aktivierung der Bulkdiffusion und der Reoxidation von  $(\text{O})_s$  durch  $(\text{O})_b$  begründet.

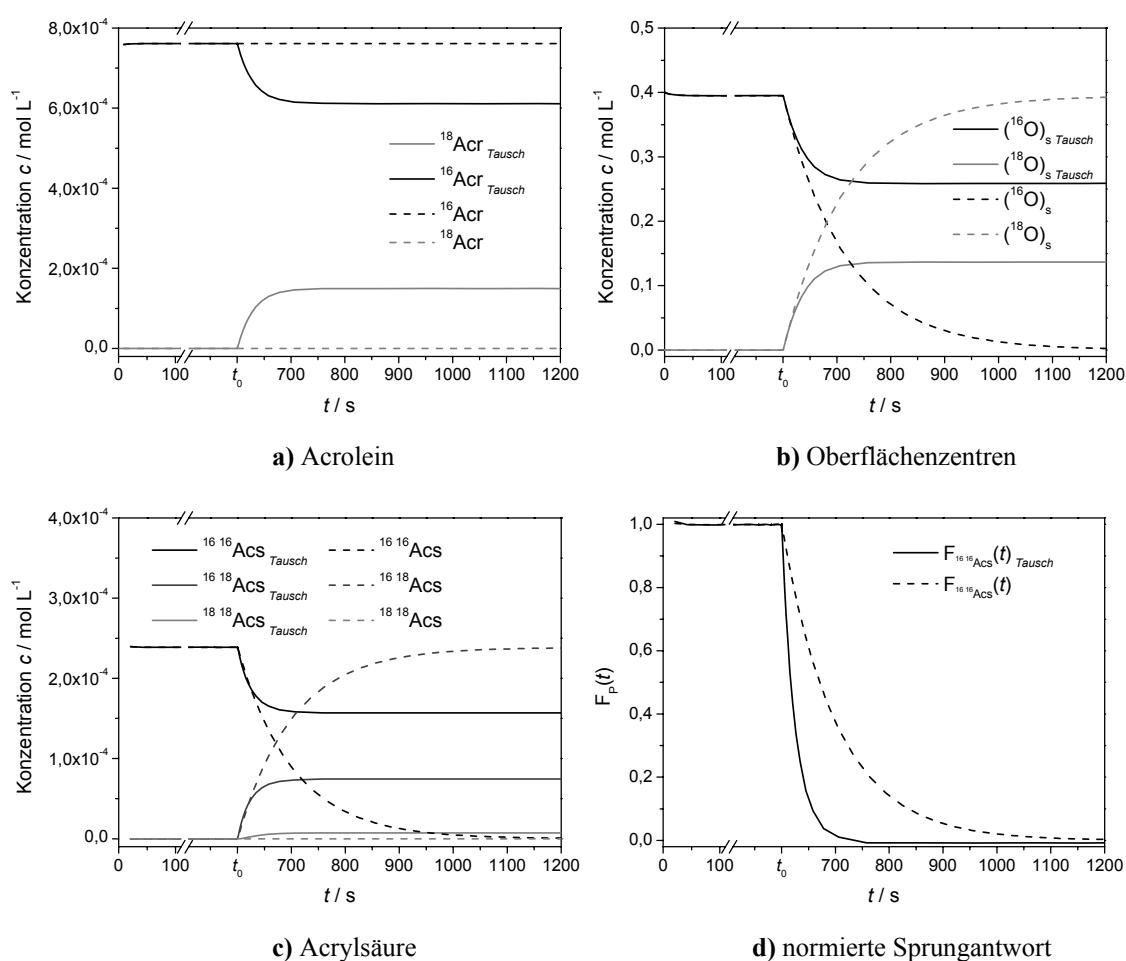


**Abb. 5-12:** Konzentration der Aktivzentren an der Katalysatoroberfläche  $(O)_s$  bezogen auf das Leerraumvolumen  $(V_L)$ , berechnet aus den Konzentrationen und Oberflächenverweilzeiten der Reaktionsprodukte am Rektorausgang.

Als problematisch erweist sich aber auch der Sauerstofftausch zwischen Katalysator und Acrolein, der die Bilanzierung basierend auf den Relaxationszeiten verfälscht. Dies soll anhand eines vereinfachten Reaktionsschemas kurz erläutert werden: Das Modell *A* enthalte nur die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure und die Reoxidation der dabei entstandenen Sauerstoffleerstellen entsprechend der Gleichungen 5-21 bis 5-24 sowie 5-34 und 5-35. Die Totaloxidation, die Bulkbeteiligung und das Verweilzeitverhalten des Leitungssystems werden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse werden verglichen mit denen eines Modells *B*, das zusätzlich den Sauerstofftausch des Acroleins (Gl. 5-18) enthält; entsprechende Kurven sind gekennzeichnet mit dem Index „*Tausch*“.

Unter Einbeziehung der Sauerstoffaustauschreaktion (Kapitel 5.2.2) kommt es neben der Bildung des markierten Acroleins (Abb. 5-13 a) zu dem bereits diskutierten Einbau von  $^{16}O$  in den Katalysator (Abb. 5-13 b). Abhängig von den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten stellen sich bestimmte Verhältnisse der Sauerstoffisotope im Festkörper ein. Daraus resultiert wiederum die Bildung unmarkierter und zweifachmarkierter Säure (Abb. 5-13 c). Entscheidend für die Bilanzierung ist jedoch die Änderung der Geschwindigkeit, mit der die Produkte relaxieren, sobald der Sauerstofftausch aktiviert ist. Besonders deutlich zeigt das Abb. 5-13 d. Die

Relaxationszeiten  $\tau$  verkürzen sich, sobald der Sauerstofftausch berücksichtigt wird. Das Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenkonzentrationen nach Gl. 5-46 als solches ist damit fehlerbehaftet und müsste um den Sauerstofftausch korrigiert werden. Die in Abb. 5-12 aufgetragenen Konzentrationen, die auf Basis der gemessenen Relaxationszeiten ermittelt wurden, weichen also von den tatsächlichen Oberflächenkonzentrationen ab und können somit nur einen ungefähren Richtwert geben. Dennoch stellen sich die Wertebereiche als zutreffend heraus, wie in der Diskussion der Simulationsergebnisse gezeigt wird (Kap. 5.4).



**Abb. 5-13:** Gegenüberstellung von Modell A (---) und B (—). Auswirkungen des Sauerstofftauschs zwischen Acrolein und Aktivzentren des Katalysators in einem vereinfachten Modell, das neben diesem Tausch nur die Selektivoxidation von Acrolein und die Reoxidation des Katalysators berücksichtigt.

Zusammengefasst sind also nur Richtwerte für  $(O)_s$  und  $(O)_b$  aus den diversen Abschätzungen zugänglich. Infolgedessen muss die tatsächliche Konzentration von Oberflächen- und Bulksauerstoff für jeden einzelnen Katalysator durch die

Parameterschätzung ermittelt werden. Da aber ein direktes Anfitten – wie am Anfang dieses Kapitels erläutert – nicht möglich ist, wird folgende Strategie angewandt: In Form einer *Boxsuche* werden die Startwerte für die Katalysatorsauerstoffspezies  $(O)_s$  und  $(O)_b$  unter den gegebenen Randbedingungen variiert. Die dafür notwendigen Limits entstammen den obigen Abschätzungen. Basierend auf den Richtwerten aus der oben getätigten Abschätzung von Aktivzentren und der Menge des insgesamt beteiligten Sauerstoffs werden für jedes Mischoxid je vier verschiedene Startkonzentrationen für Bulk- und Oberflächensauerstoff eingesetzt. Der Wert vier wurde willkürlich als Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit gewählt. Die Konzentration des Bulksauerstoffs entspricht der Differenz zwischen der Gesamtkonzentration des Sauerstoffs und der Konzentration von Oberflächenzentren.

$$c(O)_b = c(O)_{\text{total}} - c(O)_s \quad 5-47$$

Mit jeder dieser Startwertkombinationen der Katalysatorspezies (insgesamt 16) muss dann eine Parameterschätzung ausgeführt werden. Das wären jedoch für die SSITKA an allen acht Mischoxiden bei fünf Temperaturen insgesamt 640 Parameterschätzungen. Für deren Durchführung müssen in PRESTO<sup>®</sup> zuvor jeweils geeignete Startwerte für die zu schätzenden Geschwindigkeitskonstanten mit einer stochastischen Näherungsmethode – dem sogenannten *simulated annealing* – ermittelt werden. Die hierfür insgesamt erforderliche Rechenzeit beträgt 2000 bis 3000 Stunden. Aus diesem Grund wurde die Modellierung auf die vier Mischoxide  $Mo_8V_2W_cO_x$  mit einem Wolframanteil  $0 \leq c \leq 1,5$  begrenzt, in deren Bereich sich besonders ausgeprägte Änderungen der charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. Sauerstoffmobilität, Aktivität und Selektivität, in Abhängigkeit vom Katalysator ergeben. Die Variation der Anfangsbedingungen bzgl. der Katalysatorsauerstoffspezies für die Parameterschätzung ist in den folgenden Tabellen (Tab. 5-5 bis Tab. 5-7) zusammengefasst.

**Tab. 5-5:** Startkonzentrationen  $c_0(\text{O})_s$  und  $c_0(\text{O})_b$  für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ .

$c_0(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$	$c_0(\text{O})_{\text{total}} / \text{mol L}^{-1}$			
	0,1	0,3	0,5	0,7
	$c_0(\text{O})_b / \text{mol L}^{-1}$			
0,1	0	0,2	0,4	0,6
0,2	0	0,1	0,3	0,5
0,3		0	0,2	0,4
0,4		0	0,1	0,3

**Tab. 5-6:** Startkonzentrationen  $c_0(\text{O})_s$  und  $c_0(\text{O})_b$  für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ .

$c_0(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$	$c_0(\text{O})_{\text{total}} / \text{mol L}^{-1}$			
	1	2	3	4
	$c_0(\text{O})_b / \text{mol L}^{-1}$			
0,3	0,7	1,7	2,7	3,7
0,5	0,5	1,5	2,5	3,5
0,7	0,3	1,3	2,3	3,3
0,9	0,1	1,1	2,1	3,1

**Tab. 5-7:** Startkonzentrationen  $c_0(\text{O})_s$  und  $c_0(\text{O})_b$  für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

$c_0(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$	$c_0(\text{O})_{\text{total}} / \text{mol L}^{-1}$			
	2	3	4	5
	$c_0(\text{O})_b / \text{mol L}^{-1}$			
0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
0,8	1,2	2,2	3,2	4,2
1,1	0,9	1,9	2,9	3,9
1,4	0,6	1,6	2,6	3,6

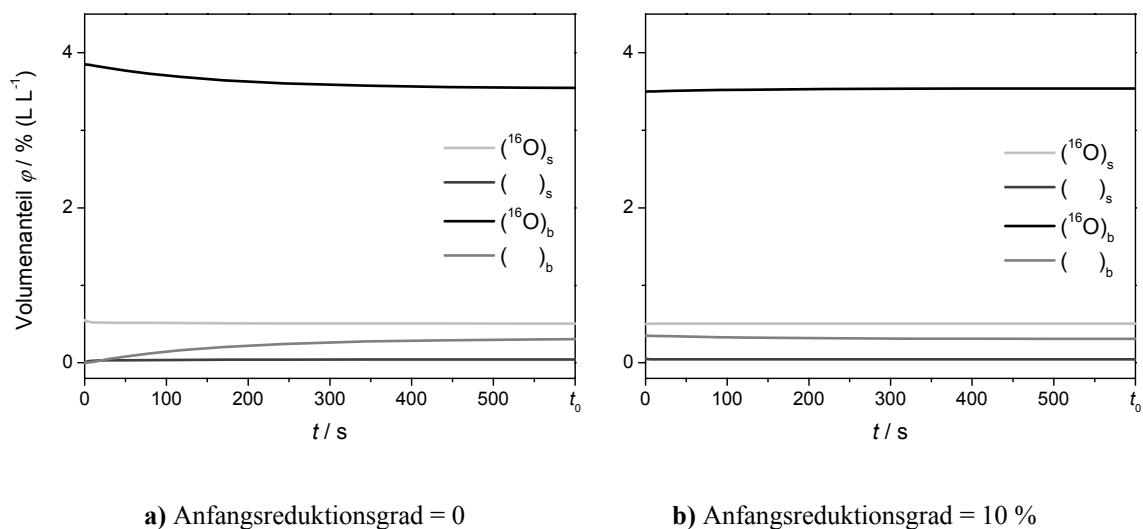
Um die Anfangskonzentrationen an Sauerstoffleerstellen ( $c_0(\text{O})_s$  und  $c_0(\text{O})_b$ ) zu bestimmen, muss der Reduktionsgrad festgelegt werden, über den verschiedene Messmethoden Aufschluss geben. Kunert berichtet von Massenverlusten der hier untersuchten Mischoxide bis maximal 3 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) in zyklischen TP-Reaktionsexperimenten.[Kun2003] Durch die auf die Reaktionsphase folgende Reoxidation mit Sauerstoff wurde dieser Massenverlust wieder ausgeglichen. Umgerechnet auf die stöchiometrische Sauerstoffmenge im vollständig hochoxidierten Katalysator entspricht dies einem Reduktionsgrad von etwa 10 %. *In-situ*-XAS-Messungen unter Reaktionsgas (5 % Acrolein, 10 % Sauerstoff) zeigen für den arbeitenden Katalysator einen Reduktionsgrad zwischen 0 und 10 %.[Kam2007] Als

Startwert wurde bei den in Abschnitt 5.4 vorgestellten Modellierungsergebnissen ein einheitlicher Reduktionsgrad für Bulk- und Oberflächensauerstoff von 10 % zugrunde gelegt. Für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen gilt also:

$$c_0(\text{ })_s = 0,1 \cdot c_0(\text{O})_s \quad 5-48$$

$$c_0(\text{ })_b = 0,1 \cdot c_0(\text{O})_b \quad 5-49$$

Der Reduktionsgrad stellt sich in der Simulation zwar – unabhängig von einer vorherigen Definition der entsprechenden Startwerte für die Sauerstoffleerstellen – während der Parameterschätzung ein, über die Definition im Vorfeld wird jedoch die Einstellung des stationären Wertes beschleunigt, wie aus Abb. 5-14 hervorgeht.



**Abb. 5-14:** Einstellung der stationären Werte der Katalysatorsauerstoffspezies und Leerstellen während der ersten 10 min der SSITKA (vor dem Isotopensprung bei  $t = t_0$ ) an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  ( $T = 345\text{ °C}$ ) – ohne und mit Definition eines Reduktionsgrades von 10 % zu Beginn der Simulation.

Auch im Experiment erfordert die Einstellung des Reduktionsgrades ein längeres Zeitintervall. Nach Erreichen eines neuen Sollwerts der Temperatur vergehen durchschnittlich 30 min bis zur Stationarität des Systems (vgl. Kapitel 4.3). Erst danach wurde die Datenaufnahme für die SSITKA gestartet.

### 5.3 Konfiguration in PRESTO®

Die eingesetzte Software PRESTO® ist modular aufgebaut, d. h. alle Operatoren sind superpositioniert, so dass neue Schritte, wie z. B. Dispersion, einfach hinzugefügt werden können. Zusammengefasst sind für die Abbildung des Systems im Modell neben der Definition der Konzentrationsprofile aller Komponenten mit den entsprechenden Anfangsverteilungen Konvektion, Dispersion, Reaktion und Randbedingungen für sämtliche Profile festzulegen. Auch die Kinetikschritte werden im Modell additiv zum Rest des Systems behandelt. Die Zeitabhängigkeit und damit alle zeitabhängigen Randbedingungen bzgl. der  $x$ -Koordinate bleiben erhalten. Es handelt sich also um ein System von partiellen Differentialgleichungen (PDE-System) in einer Dimension (axiale Richtung), welches von beliebigen Anfangszuständen für das gesamte Rohr  $c_i(x,0)$  und bei nicht-konstanten Randbedingungen zu beliebigen Zeiten integriert werden kann. Die Basis hierfür bildet Gl. 5-2, in der für jede einzelne Komponente neben der Reaktion auch Transport und Dispersion berücksichtigt werden.

Das PDE-Modell beinhaltet das Verweilzeitverhalten in Rohrleitungen (Index  $v$ ) und Reaktor, den Konzentrationssprung von Sauerstoff und die diversen chemischen Reaktionen. Dafür wurden in PRESTO® zwei Reaktoren (R0 und R1) in Reihe geschaltet. R1 simuliert die Katalysatorschüttung. Alle gasförmigen Komponenten ( $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $^{16}\text{Acr}$ ,  $^{18}\text{Acr}$ ,  $^{16}\text{Acs}$ ,  $^{16}\text{Acs}$ ,  $^{18}\text{Acs}$ ) haben einen Dispersions- und einen Konvektionsterm, die Katalysatorspezies ( $(^{16}\text{O})_s$ ,  $(^{18}\text{O})_s$ ,  $(^{16}\text{O})_b$ ,  $(^{18}\text{O})_b$ ) nicht, d. h. ihre Verweilzeit im Reaktor ist unbegrenzt. Das Verweilzeitverhalten der Rohrleitungen wird durch einen Konvektions- und Dispersionsterm für die Edukte in R0 simuliert.

Die Gesamtdauer des Experiments beträgt 1200 s. Der sprunghafte Tausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  erfolgt nach 600 s und wird durch eine Gaußfunktion am Eingang des Leitungssystems (R0) approximiert. Dafür wird je eine Randbedingung vom Typ Danckwerts (Gl. 5-4, S. 113) für die Sauerstoffkonzentrationen am Eingang benutzt, die eine Funktion der Zeit ist. Die Implementierung in PRESTO® erfolgt in Form von sogenannten Interpreterfunktionen.

**Tab. 5-8:** Basisgrößen für die Modellierung.

Größe	Wert	Größe	Wert
$m_{\text{Kat}}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$	$T_0$	293,15 K
$\rho_{\text{Kat}}$	$2000 \text{ kg m}^{-3}$	$p_0$	101325 Pa
$\varepsilon_{\text{S}}$	0,67	$\dot{V}_0$	$3,33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$V_{\text{L}}$	$5,05 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$	$R$	$8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$D_{\text{ax}}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{ax,v}}$	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$L$	0,006 m	$L_{\text{v}}$	2,8 m
$w_0$	$3,9 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$	$w_{\text{v}}$	$5,6 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$

Die für die Modellierung erforderlichen Parameter und Konstanten, die über die in Abschnitt 5.1 und 5.2 vorgestellten Gleichungen in das Differentialgleichungssystem eingehen, sind in Tab. 5-8 aufgelistet. Zusammengefasst ergibt sich das folgende PDE-System:

$$\frac{\partial c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial t} = -w_{\text{v}} \cdot \frac{\partial c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}} + D_{\text{ax, v}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}^2} \quad 5-50$$

$$\frac{\partial c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial t} = -w_{\text{v}} \cdot \frac{\partial c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}} + D_{\text{ax, v}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}^2} \quad 5-51$$

$$\frac{\partial c_{16\text{O}_2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16\text{O}_2}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{O}_2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_1 \quad 5-52$$

$$\frac{\partial c_{18\text{O}_2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18\text{O}_2}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{O}_2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_2 \quad 5-53$$

$$\frac{\partial c_{16\text{Acr}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16\text{Acr}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{Acr}}}{\partial x^2} - r_7 - r_8 - r_{11} + r_{12} - r_{17} - r_{18} - r_{21} - r_{22} \quad 5-54$$

$$\frac{\partial c_{18\text{Acr}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18\text{Acr}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{Acr}}}{\partial x^2} - r_9 - r_{10} + r_{11} - r_{12} - r_{19} - r_{20} - r_{23} - r_{24} \quad 5-55$$

$$\frac{\partial c_{1616\text{Acs}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1616\text{Acs}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1616\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_7 + r_{13} - r_{14} \quad 5-56$$

$$\frac{\partial c_{1618\text{Acs}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1618\text{Acs}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1618\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_8 + r_9 - r_{13} + r_{14} + r_{15} - r_{16} \quad 5-57$$



$$\frac{\partial c_{1818\text{Acs}}}{dt} = -w \cdot \frac{\partial c_{1818\text{Acs}}}{dx} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1818\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_{10} - r_{15} + r_{16} \quad 5-58$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}_2}}{dt} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}_2}}{dx} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}_2}}{\partial x^2} + 3 \cdot r_{17} + 3 \cdot r_{18} + 3 \cdot r_{19} + 3 \cdot r_{20} \quad 5-59$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{dt} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{dx} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x^2} + 3 \cdot r_{21} + 3 \cdot r_{22} + 3 \cdot r_{23} + 3 \cdot r_{24} \quad 5-60$$

$$\frac{\partial c_{(16\text{O})\text{s}}}{dt} = r_1 - r_3 + r_4 - r_7 - r_9 + r_{11} - r_{12} - r_{13} + r_{14} - r_{15} + r_{16} - 7 \cdot r_{17} - 7 \cdot r_{19} - 4 \cdot r_{21} - 4 \cdot r_{23} \quad 5-61$$

$$\frac{\partial c_{(18\text{O})\text{s}}}{dt} = r_2 - r_5 + r_6 - r_8 - r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{16} - 7 \cdot r_{18} - 7 \cdot r_{20} - 4 \cdot r_{22} - 4 \cdot r_{24} \quad 5-62$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{(\quad)\text{s}}}{dt} = & -r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} \\ & + 7 \cdot r_{17} + 7 \cdot r_{18} + 7 \cdot r_{19} + 7 \cdot r_{20} + 4 \cdot r_{21} + 4 \cdot r_{22} + 4 \cdot r_{23} + 4 \cdot r_{24} \end{aligned} \quad 5-63$$

$$\frac{\partial c_{(16\text{O})\text{b}}}{dt} = r_3 - r_4 \quad 5-64$$

$$\frac{\partial c_{(18\text{O})\text{b}}}{dt} = r_5 - r_6 \quad 5-65$$

$$\frac{\partial c_{(\quad)\text{b}}}{dt} = -r_3 + r_4 - r_5 + r_6 \quad 5-66$$

$$r_1 = k_{\text{reox}} \cdot c_{16\text{O}_2} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \quad 5-67$$

$$r_2 = k_{\text{reox}} \cdot c_{18\text{O}_2} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \quad 5-68$$

$$r_3 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{b}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-69$$

$$r_4 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \cdot c_{(16\text{O})\text{b}} \quad 5-70$$

$$r_5 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{b}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-71$$

$$r_6 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \cdot c_{(18\text{O})\text{b}} \quad 5-72$$

$$r_7 = k_{\text{Acs}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-73$$

$$r_8 = k_{\text{Acs}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-74$$

$$r_9 = k_{\text{Acs}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-75$$

$$r_{10} = k_{\text{Acs}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-76$$

$$r_{11} = k_{\text{tausch\_Acr}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-77$$

$$r_{12} = k_{\text{tausch\_Acr}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-78$$

$$r_{13} = k_{\text{tausch\_Acs}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-79$$

$$r_{14} = k_{\text{tausch\_Acs}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-80$$

$$r_{15} = k_{\text{tausch\_Acs}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-81$$

$$r_{16} = k_{\text{tausch\_Acs}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-82$$

$$r_{17} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-83$$

$$r_{18} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-84$$

$$r_{19} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-85$$

$$r_{20} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-86$$

$$r_{21} = k_{\text{CO}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-87$$

$$r_{22} = k_{\text{CO}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-88$$

$$r_{23} = k_{\text{CO}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 5-89$$

$$r_{24} = k_{\text{CO}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 5-90$$

Die notwendigen Randbedingungen für Sauerstoff und die übrigen Komponenten  $i$  sind:

$$\frac{\partial c_{16\text{O}_2,\text{v}}(0,t)}{\partial x_{\text{v}}} = \begin{cases} -\frac{w_{\text{v}}}{D_{\text{ax},\text{v}}} \cdot (c_{16\text{O}_2,0} - c_{16\text{O}_2,\text{v}}(0,t)) & \text{für } t \leq t_0 \\ -\frac{w_{\text{v}}}{D_{\text{ax},\text{v}}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \cdot c_{16\text{O}_2,0} - c_{16\text{O}_2,\text{v}}(0,t) \right] & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad 5-91$$

$$\frac{\partial c_{18O2,v}(0,t)}{\partial x_v} = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq t_0 \\ -\frac{w_v}{D_{ax,v}} \cdot \left[ \left( c_{16O2,0} - \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \cdot c_{16O2,0} \right) - c_{18O2,v}(0,t) \right] & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad 5-92$$

$$c_{16O2,v} \Big|_{x_v=x_{v,max}} = c_{16O2} \Big|_{x=0} \quad 5-93$$

$$c_{18O2,v} \Big|_{x_v=x_{v,max}} = c_{18O2} \Big|_{x=0} \quad 5-94$$

$$\frac{\partial c_i(0,t)}{\partial x} = -\frac{w(T)}{D_{ax}} (c_{i,0}(t) - c_i(0,t)) \quad 5-4$$

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \Big|_{x=x_{max}} = 0 \quad 5-95$$

Das komplette PDE-Modell für die Parameterschätzung in PRESTO<sup>®</sup> findet sich im Anhang (Kapitel 7.4.2).

## 5.4 Ergebnisse der Modellierung und Parameterschätzung

Durch die mathematische Modellierung werden kinetische Parameter sowie die Beteiligung von Oberflächen- und Bulksauerstoff ermittelt und mit der Katalysatorzusammensetzung korreliert.

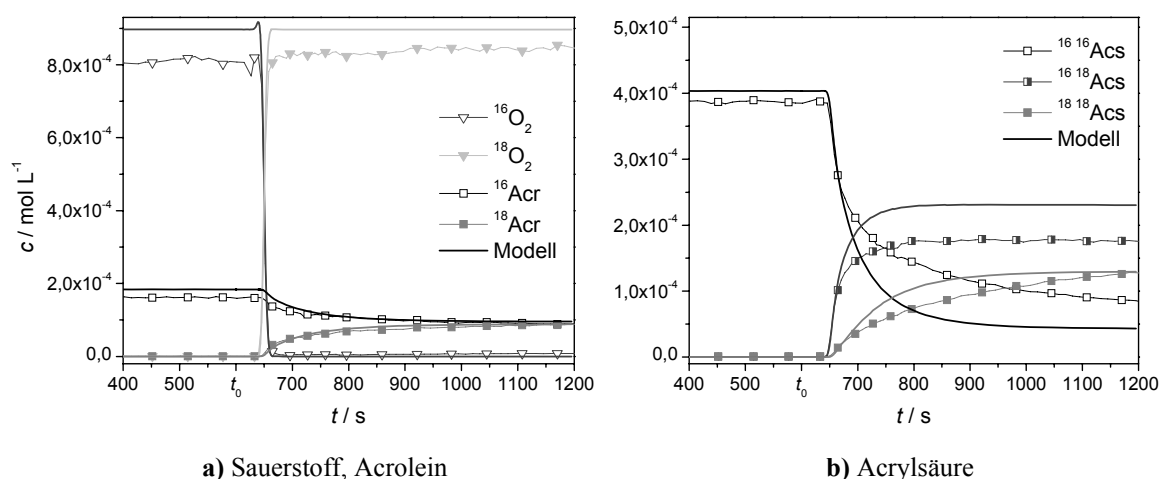
Insgesamt wurden für vier Mischoxide  $Mo_8V_2W_cO_x$  mit variiertem Wolframgehalt  $0 \leq c \leq 1,5$  320 Parameterschätzungen mit je sieben Fitparametern (Geschwindigkeitskonstanten) ausgewertet, um die korrekte Anfangsverteilung der Katalysatorsauerstoffkonzentrationen  $c(O)_b$  und  $c(O)_s$  zu ermitteln. Basis der Bewertung stellen die am Ende jeder Parameterschätzung ausgegebenen Werte für Residuum, Kondition und Determinante (s. Anhang, Kapitel 7.4.1.2), sowie die augenscheinliche Übereinstimmung der Relaxationskurven über den gesamten Temperaturbereich dar. Die

optimalen Größen  $c(\text{O})_b$  und  $c(\text{O})_s$  für die einzelnen Katalysatoren wurden aus je 16 Startwertkombinationen (s. Tab. 5-5 bis Tab. 5-7) ermittelt und sind im Folgenden tabelliert:

**Tab. 5-9:** Ermittelte Startwerte für die Katalysatorsauerstoffkonzentrationen.

Katalysator	$c_0(\text{O})_b / \text{mol L}^{-1}$	$c_0(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$	0,6	0,1
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	3,5	0,5
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	4,2	0,8
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$	2,7	0,3

Wenn die Konzentrationen  $c(\text{O})_b$  und  $c(\text{O})_s$  im Modell von denen der tatsächlich im Katalysator vorhandenen Sauerstoffspezies abweichen, führt die Variation der Geschwindigkeitskonstanten allein nicht zum Erfolg. Auf die Ergebnisse der verworfenen Parameterschätzungen kann hier nicht im Einzelnen eingegangen werden. Als Beispiel für einen schlechten Fit aufgrund einer zu niedrigen Anfangskonzentration des Bulksauerstoffs ( $c(\text{O})_b = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ) zeigt Abb. 5-15 die Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  ( $T = 375^\circ\text{C}$ ). In diesem Fall können weder die sich einstellenden Isotopomerenverhältnisse in Acrylsäure (Abb. 5-15 b) noch die Form der Relaxationskurven korrekt durch das Modell wiedergegeben werden.



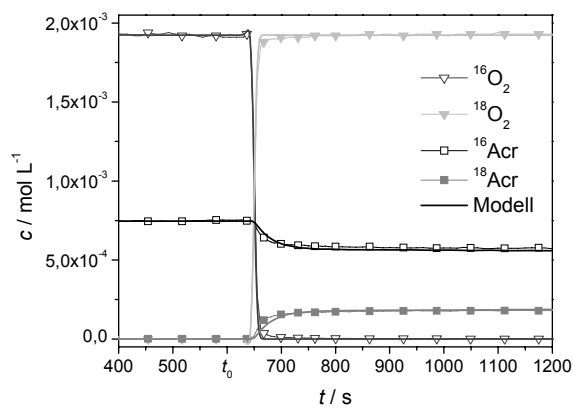
**Abb. 5-15:** Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$  mit ungeeigneten Startwerten für die Katalysatorsauerstoffkonzentrationen ( $c_0(\text{O})_b = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_0(\text{O})_s = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Im Folgenden werden die Modellierungsergebnisse der SSITKA am Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  im Detail beschrieben. Auf die Darstellung der Ergebnisse bei 330 und 360 °C wird verzichtet, da die mit der Temperatursteigerung verbundenen Trends auch aus der Betrachtung der übrigen Temperaturen (315, 345 und 375 °C) deutlich werden. Die Resultate für die niedrigste untersuchte Temperatur von 315 °C zeigt Abb. 5-16. Die modellierten Konzentrationsverläufe der Edukte (Abb. 5-16 a) geben sehr gut die experimentellen Daten wieder. Die Sauerstoffkurven reflektieren, wie in Kapitel 4.4.2 erläutert, das Verweilzeitverhalten des Gesamtsystems. Die errechneten Acrylsäurekonzentrationen in Abb. 5-16 b stimmen mit den Messwerten für den stationären Fall nahezu perfekt überein. Auch nach dem Umschalten auf  $^{18}\text{O}_2$  wird die Verteilung auf die unterschiedlich markierten Acrylsäure-Spezies, die im Modell durch die Vorgabe identischer Geschwindigkeitskonstanten festgelegt ist, korrekt wiedergegeben. Die Darstellung der weiteren Produkte  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$  beschränkt sich jeweils auf die Summe der markierten und unmarkierten Spezies, da nur diese im Modell betrachtet wurde. Ein transienter Verlauf ist somit nicht gegeben. Die stationären Werte jedoch geben die Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  und CO im Experiment mit hoher Genauigkeit wieder (Abb. 5-16 e). Die Wasserkonzentration wurde während der Modellierung nicht explizit angefitet, da die Wasserbildung über die Stöchiometrie an die Bildung der anderen Totaloxidaionsprodukte gekoppelt ist (Gl. 5-25 bis 5-28 und 5-29 bis 5-32). Die Abweichung zwischen der experimentellen und modellierten Wasserkonzentration ist weniger auf Schwächen der Modellierung als auf eine fehlerbehaftete Bestimmung der Volumenanteile zurückzuführen. Dies gilt aber ausschließlich für Wasser.<sup>3</sup>

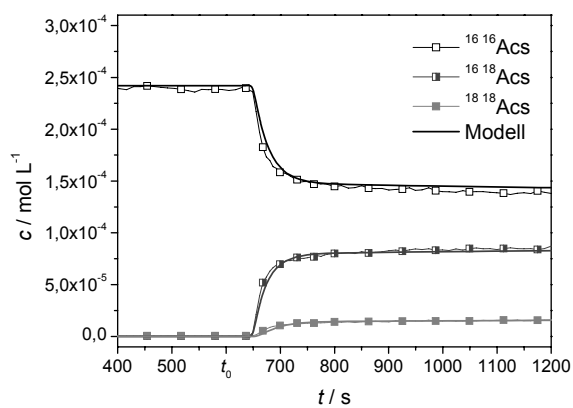
Als Ergebnis der Simulation erreichen die Oberflächenspezies des Festkörpers ( $\text{O}$ )<sub>s</sub> nach etwa 200 s eine stationäre Isotopenverteilung ( $^{16}\text{O}$ )<sub>s</sub>/ $(^{18}\text{O})$ <sub>s</sub> (Abb. 5-16 d) – ähnlich wie auch die Komponenten der Gasphase. Überlagert ist dies jedoch durch das sich nur langsam ändernde Isotopenverhältnis im Bulk, das während der 10minütigen Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  keine Stationarität erreicht (Abb. 5-16 c). Allerdings ist der Einfluss auf die Verteilung der Oberflächenspezies bei 315 °C noch gering.

---

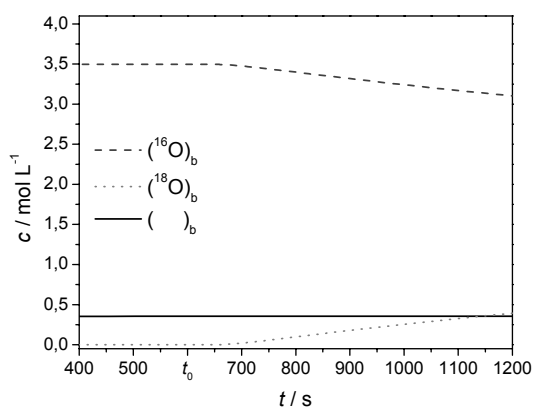
<sup>3</sup> Die Ursache hierfür war ein fehlerhaftes Thermoelement, das zu einer Abweichung der Sättigertemperatur vom Sollwert bei der Wasserkalibrierung geführt hat.



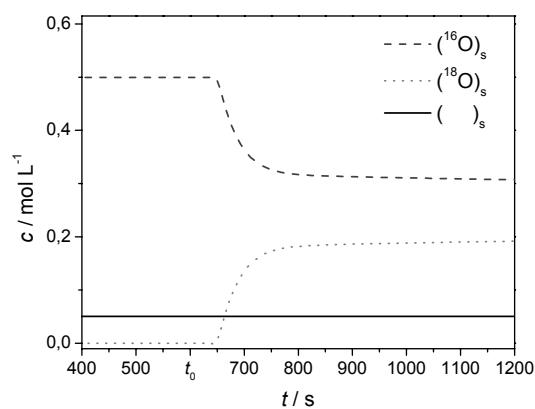
a) Sauerstoff, Acrolein



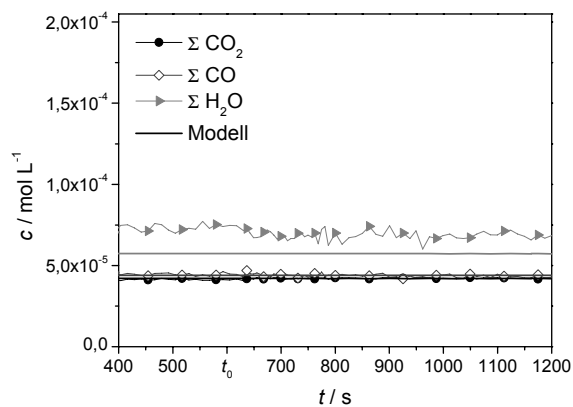
b) Acrylsäure



c) Bultsauerstoff

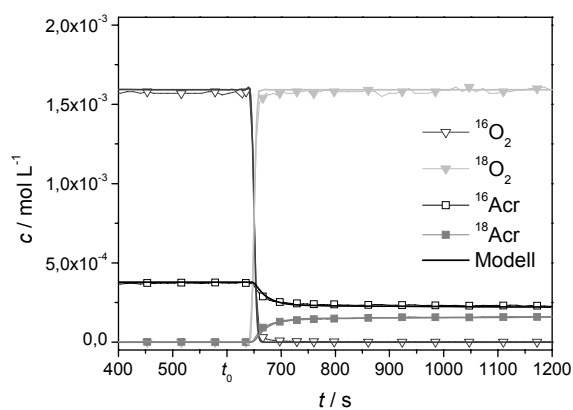


d) Oberflächensauerstoff

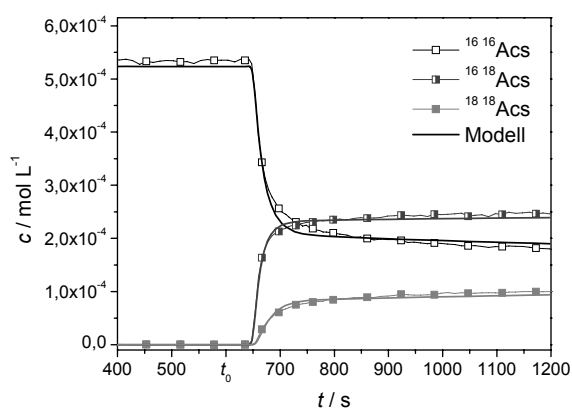


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

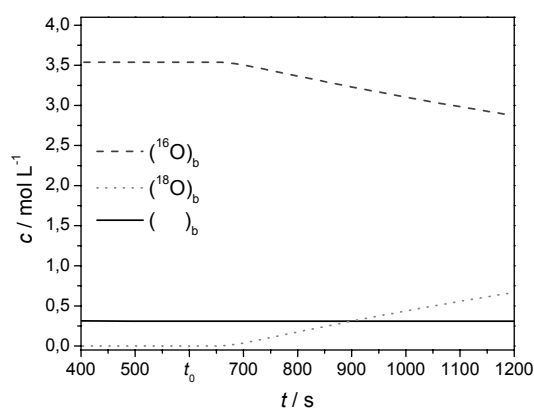
Abb. 5-16: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_{x_s}$ ,  $T = 315^\circ\text{C}$ .



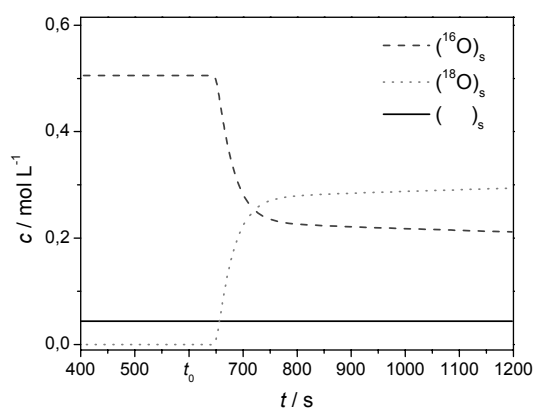
a) Sauerstoff, Acrolein



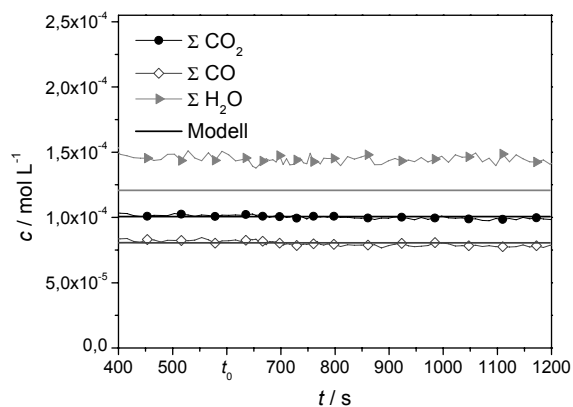
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

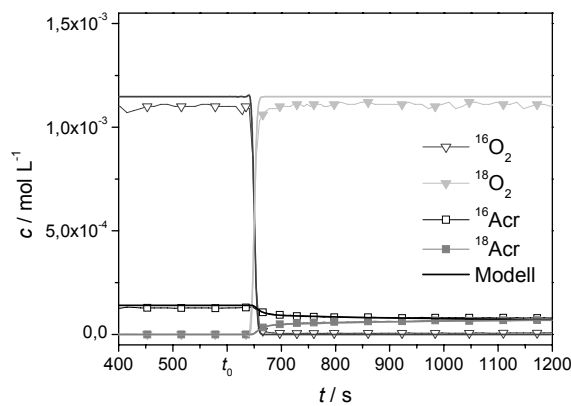


d) Oberflächensauerstoff

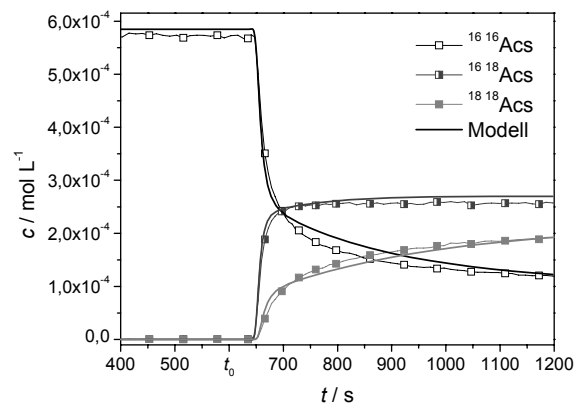


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

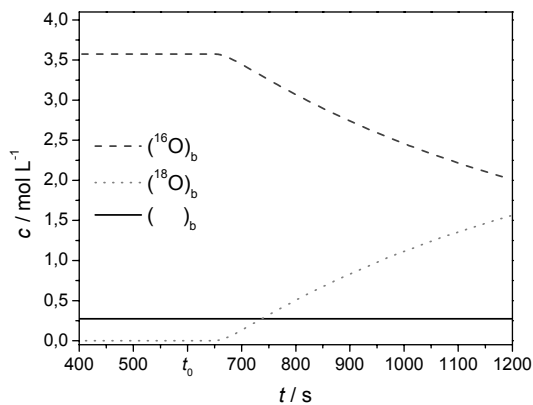
Abb. 5-17: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ .



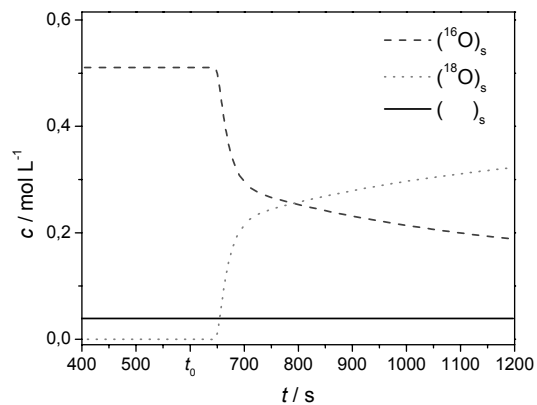
a) Sauerstoff, Acrolein



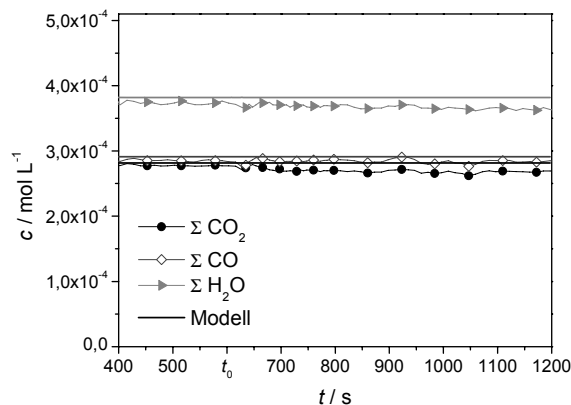
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff



d) Oberflächensauerstoff



e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

**Abb. 5-18:** Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_{x_s}$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$ .

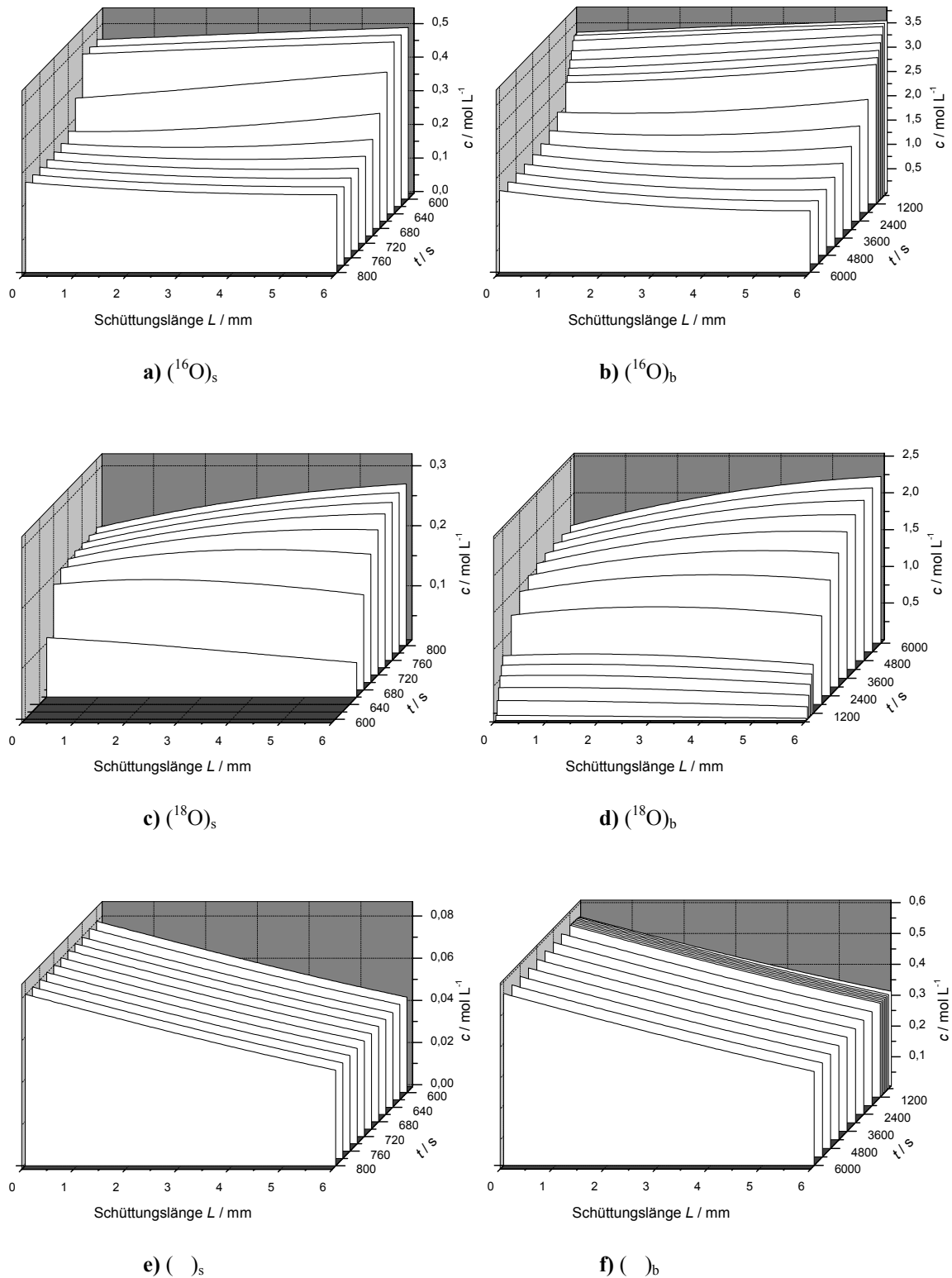
In Abb. 5-17 und Abb. 5-18 sind die Ergebnisse der Modellierung bei 345 und 375 °C gezeigt. Gut erkennbar ist die Steigerung des Umsatzes mit der Temperatur (Skalierung!). Selbst bei 375 °C und einem Acroleinumsatz von ca. 85 % werden sämtliche Konzentrationsverläufe hervorragend durch das Modell beschrieben. Bei Acrylsäure



zeigen sich abgesehen von kleineren Abweichungen in der Kurvenform keine Unterschiede zwischen Modell und Messung. Die Differenz zwischen den Sauerstoffkonzentrationen in Rechnung und Experiment liegt im Bereich des Fehlers der Messwerterfassung.

Der mit der Temperatur steigende Umsatz erfordert eine schnellere Reoxidation des Mischoxids durch Gasphasensauerstoff. Zusammen mit der abnehmenden Acroleinkonzentration begünstigt dies den Einbau von  $^{18}\text{O}_2$  gegenüber der Austauschreaktion mit Acrolein, durch die  $^{16}\text{O}$  in den Festkörper eingebaut wird. Der Anteil der markierten Sauerstoffzentren am Katalysator nimmt daher mit der Temperatur zu. Darüber hinaus wächst mit der Temperatur die Beteiligung von Bulksauerstoff. So verringert sich das Isotopomenverhältnis der Oberflächenzentren  $(^{16}\text{O})_s/(^{18}\text{O})_s$  nach 10 min unter 5 % Acrolein und 10 %  $^{18}\text{O}_2$  von 1,6 bei 315 °C auf 0,6 bei 375 °C. Das Verhältnis der Bulkzentren  $(^{16}\text{O})_b/(^{18}\text{O})_b$  sinkt von 7,9 auf 1,3. Die Relaxation der Oberflächenzentren ist dabei zunehmend durch die steigende Bulkbeteiligung überlagert, d. h. Stationarität wird während der zehnminütigen Phase unter  $^{18}\text{O}_2$  bei den höheren Temperaturen nicht mehr erreicht. Der Reduktionsgrad sinkt geringfügig mit steigender Temperatur.

Die für die korrekte Datenanalyse der SSITKA notwendige Beschreibung des verwendeten Rohrreaktors durch ein PDE-Modell erlaubt darüber hinaus eine Betrachtung der Konzentrationsänderungen nicht nur in Abhängigkeit von der Zeit sondern auch über die Katalysatorschüttung hinweg. Abb. 5-19 zeigt die simulierten Konzentrationsverläufe der Sauerstoffspezies an der Oberfläche (Abb. 5-19 a, c und e) und im Bulk (Abb. 5-19 b, d und f) über die Katalysatorschüttung bei 345 °C als Funktion der Zeit. Der Sauerstoffsprung von  $^{16}\text{O}_2$  auf  $^{18}\text{O}_2$  erfolgt bei  $t = 600$  s. Die Isotopenverhältnisse der Oberflächenzentren erreichen innerhalb von 200 s einen annähernd konstanten Wert, während sich die Isotopenverhältnisse im Bulk erst nach ein bis zwei Stunden der Stationarität nähern (Skalierung!). Die Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  während der SSITKA war auf 10 min begrenzt. Der Befund den Bulksauerstoff betreffend basiert also ausschließlich auf einer Extrapolation im Modell. Allerdings deckt sich die Größenordnung der Relaxationszeit mit dem Zeitbedarf für die Katalysatorreduktion und -reoxidation in XAS-Experimenten.[Kam2007]



**Abb. 5-19:** Modellierte Konzentrationsverläufe des Bulk- und Oberflächensauerstoffs sowie der entsprechenden Sauerstoffleerstellen über die Katalysatorschüttung ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) gegen die Zeit. Die Zeitachse in (c) und (d) ist gedreht. Der Sauerstoffsprung von  $^{16}\text{O}_2$  auf  $^{18}\text{O}_2$  erfolgt bei  $t = 600$  s,  $T = 345$  °C.

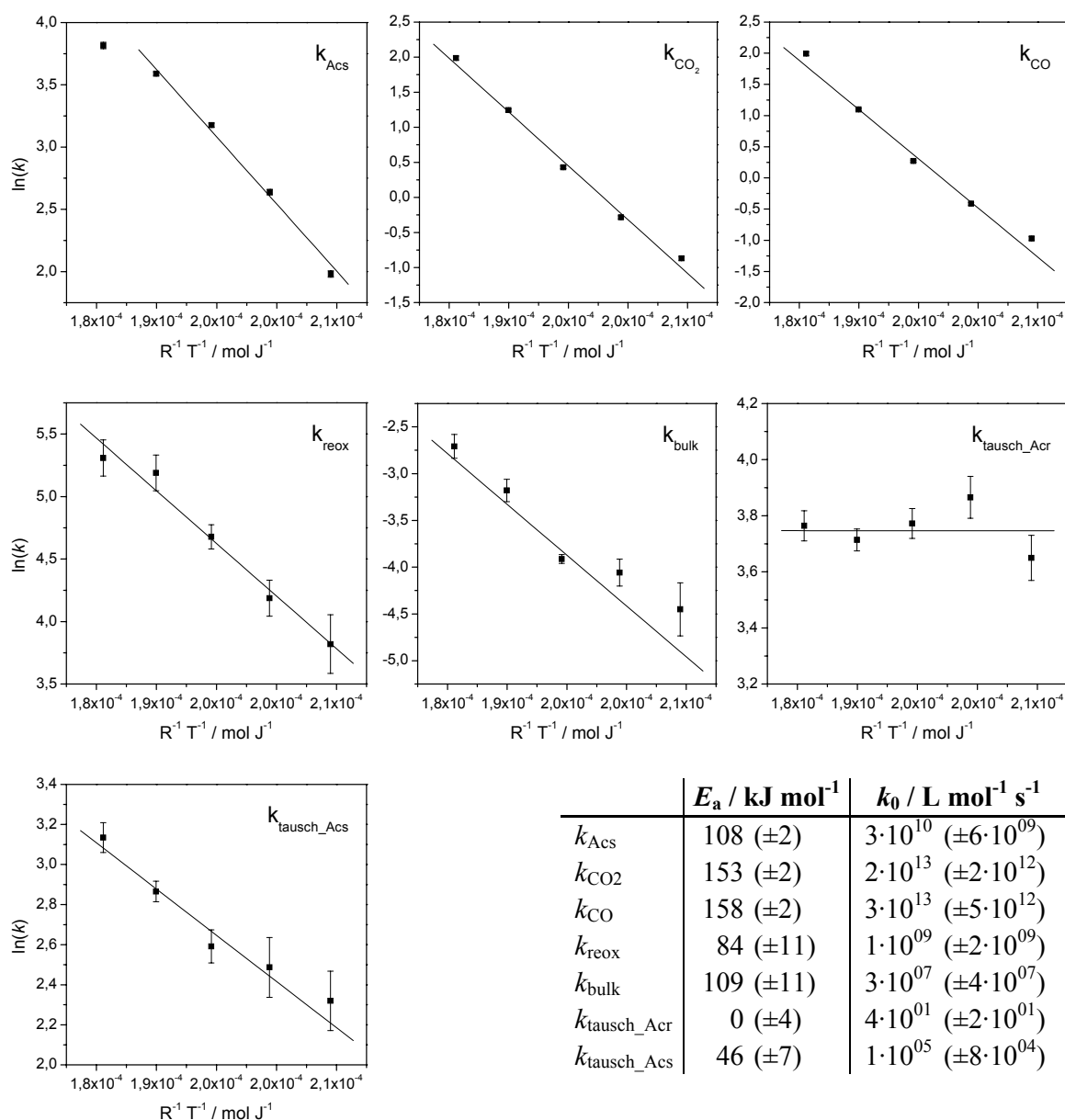
Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen (Abb. 5-19 e und f) ändert sich nicht mit der Zeit (Stationarität!), sehr wohl aber über die Katalysatorschüttung. Der Reduktionsgrad verringert sich mit der Konzentration des Reduktionsmittels Acrolein vom Eingang zum Ausgang der Schüttung. Da  $^{18}\text{O}_2$  in der Gasphase im Überschuss vorliegt und das tauschaktive Acrolein über die Schüttung hinweg abnimmt, sinkt auch das Isotopenverhältnis  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  zum Ausgang der Schüttung sowohl an der Oberfläche als auch im Bulk (Abb. 5-19 a-d).

Qualitativ zeichnen die übrigen Katalysatoren ein ähnliches Bild. Die Gegenüberstellungen der modellierten Konzentrationsverläufe mit den experimentellen Kurven für  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ ,  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  bei 315, 345 und 375 °C sind im Anhang (Abb. 7-12 bis Abb. 7-20) gezeigt. Das wolframfreie Mischoxid weist im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren nicht nur die geringste Aktivität sondern auch die niedrigste Bulksauerstoffbeteiligung auf, wie bereits in Tab. 5-9 präsentiert wurde.

Als weiteres Ergebnis liefert die Modellierung für jede Temperatur und jeden Katalysator einen Satz von  $k$ -Werten, aus deren Temperaturabhängigkeit über eine Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen bestimmt werden können. Sämtliche gefitteten Parameter mit Konfidenzintervallen sowie Residuen, Determinanten und Konditionen für die jeweils optimale Konzentration an Katalysatorsauerstoff finden sich in Tab. 7-2 im Anhang.

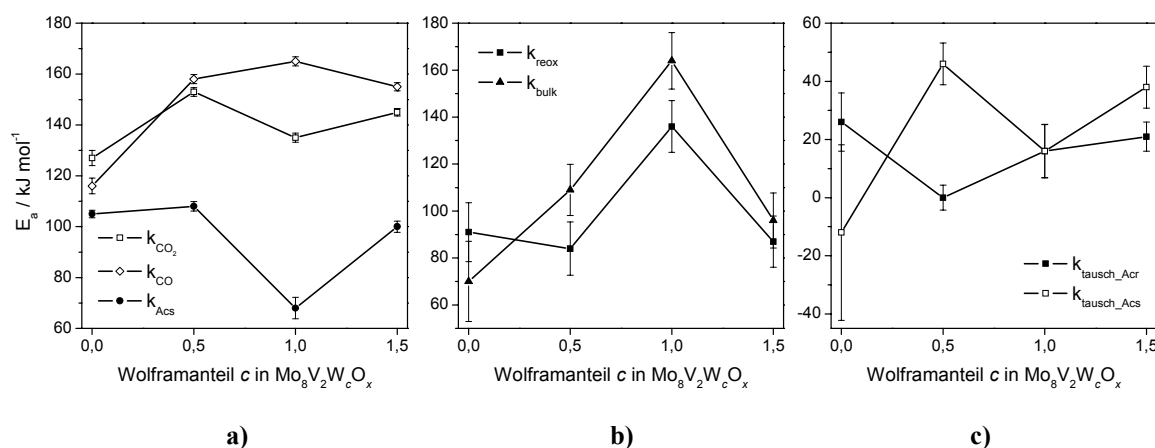
Die Ergebnisse werden zunächst am Beispiel des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  diskutiert. Alle sieben Parameter zeigen gute Übereinstimmung mit der Arrhenius-Abhängigkeit (Abb. 5-20). Für die Bildung von  $\text{CO}_2$  ( $k_{\text{CO}_2}$ ) und  $\text{CO}$  ( $k_{\text{CO}}$ ) liegen die Aktivierungsenergien mit 153 bzw. 158  $\text{kJ mol}^{-1}$  um ca. 50  $\text{kJ mol}^{-1}$  höher als für die Acrylsäurebildung ( $k_{\text{Acs}}$ ,  $E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Reoxidation des Katalysators ( $k_{\text{reox}}$ ) zeigt eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie ( $E_a = 84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die auch deutlich unter der für den Sauerstofftransport zwischen Bulk und Oberfläche ( $k_{\text{bulk}}$ ) nötigen Aktivierungsenergie von 109  $\text{kJ mol}^{-1}$  bleibt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{bulk}}$  steigt mit der Temperatur ( $315 \text{ °C} \leq T \leq 375 \text{ °C}$ ) von 0,01 auf 0,07  $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Für den Sauerstoffaustausch des Acroleins mit der Katalysatoroberfläche ( $k_{\text{tausch\_Acr}}$ ) folgt an diesem Mischoxid ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ ) keine erfassbare Aktivierungsenergie ( $E_a = 0 (\pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ ), für die übrigen Mischoxide wurden Werte zwischen 16 und  $26 \text{ kJ mol}^{-1}$  kalkuliert. Die Austauschreaktion der Acrylsäure ( $k_{\text{tausch\_Acs}}$ ) an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  liegt mit  $46 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich höher. Insgesamt sind die Toleranzen gerade bei der Bestimmung dieser beiden sich überlagernden Prozesse jedoch relativ hoch. Beide Vorgänge können als Chemisorptionen interpretiert werden.



**Abb. 5-20:** Arrhenius-Auftragungen und kinetische Daten aus Modellierungsergebnissen für die Reaktionen an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

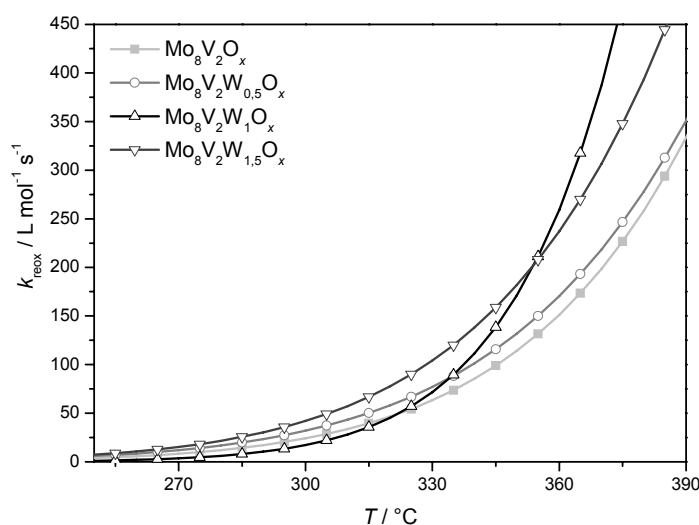
In Abb. 5-21 sind die für die unterschiedlichen Mischoxide gewonnenen Aktivierungsenergien gegen den Wolframanteil aufgetragen. Die Arrhenius-Auftragungen der Mischoxide  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ ,  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  sind im Anhang gezeigt (Abb. 7-21 bis Abb. 7-23). Das wolframfreie Mischoxid zeigt für die Totaloxidationsreaktionen relativ niedrige Aktivierungsbarrieren. Der positive Einfluss des Wolframs auf die Selektivität lässt sich hieraus direkt ablesen. Auffällig ist auch die Senke in der zur Acrylsäurebildung notwendigen Energie bei einem Wolframanteil  $c = 1$ . Diese ließe ein Selektivitätsmaximum vermuten. Das ist aber gerade bei hohen Temperaturen nicht der Fall (s. Abb. 3-18 und Abb. 3-20 b). Der Grund hierfür findet sich im Vorfaktor ( $k_0$ ), der etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger liegt als bei den anderen Mischoxiden, so dass die Acrylsäureproduktion, die wegen der geringen Aktivierungsenergie auch nur wenig mit steigender Temperatur wächst, insgesamt auf niedrigem Niveau bleibt.



**Abb. 5-21:** Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Wolframanteil  $c$  in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ . Die Verbindungslinien dienen nur zur Orientierung.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Beteiligung des Bulksauerstoffs und für die Reoxidation der Oberfläche zeigen den gleichen Trend in der Katalysatorreihe und geben das Aktivitätsverhalten der Reihe wieder. Das charakteristische Aktivitätsmaximum bei einem Wolframgehalt  $c = 1$  findet sich zum einen in der höchsten Konzentration aktiver Oberflächenzentren ( $\text{O}_s$ ) an diesem Katalysator im Vergleich der vier Mischoxide und zum anderen in den kinetischen Parametern wieder. Das Maximum der Aktivierungsenergien für die Katalysatorreoxidation und die Bulkbeteiligung ist gepaart mit besonders hohen präexponentiellen Faktoren, worin die hohe Sauerstoffmobilität bei  $c = 1$  und deren ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 4-23) begründet sind. In Abb.

5-22 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reoxidation der Mischoxide als Funktion der Temperatur aufgetragen. Hier wird die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reoxidationsgeschwindigkeit von  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  besonders deutlich. Entsprechend auffällig ändert sich auch der Reduktionsgrad dieses Mischoxids im Vergleich zu dem oben diskutierten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Er verringert sich bei einer Temperaturerhöhung von 315 auf 375 °C um etwa die Hälfte auf 5 %. Gemäß dem Prinzip der Site Isolation<sup>4</sup> muss dies zu einem Rückgang der Selektivität führen.



**Abb. 5-22:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reoxidation. Ergebnis der Parameterschätzung zur Anpassung des oben vorgestellten Modells an die Messwerte der SSITKA für die Katalysatoren  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $0 \leq c \leq 1,5$ .

Gleichzeitig ergeben sich weitere Ursachen für die beobachteten Selektivitätsverläufe aus den Aktivierungsenergien für die Sauerstoffaustauschreaktionen des Katalysators mit Acrolein und Acrylsäure. Wie bereits erwähnt lassen sich diese Reaktionen als Adsorptionsprozesse einordnen. Für die Mischoxide  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  und  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  wurde im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren eine höhere Aktivierungsenergie für den Sauerstoffaustausch der Acrylsäure als für den des Acroleins berechnet (Abb. 5-21 c). Die Reaktion des Produkts der Partialoxidation mit dem Katalysator ist demnach gehemmt – die Folgeoxidation der Acrylsäure zu CO und  $\text{CO}_2$

<sup>4</sup> s. Kapitel 4.1, S. 51f und [Bor2001, Gra2001, Gra2002]

somit erschwert. Nicht zuletzt darin liegt die erhöhte Selektivität bei  $c = 0,5$  und  $c = 1,5$  begründet.

Die vorgestellte Modellierung ermöglicht, intrinsische kinetische Parameter direkt mit der Zusammensetzung des eingesetzten Mischoxids und seinen katalytischen Eigenschaften zu korrelieren. Sie stellt damit eine Basis für die Herleitung weiterer Struktur-Wirkungsbeziehungen der Mischoxidkatalysatoren dar.





## 6 Zusammenfassung und Ausblick

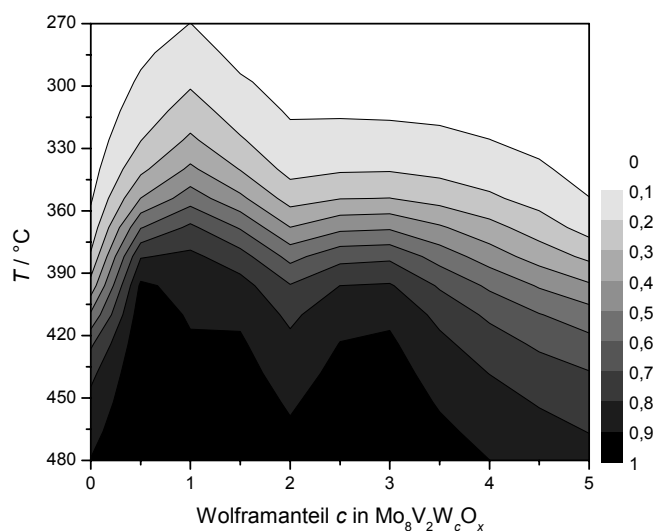
Für die industrielle, zweistufige Acrylsäuresynthese aus Propen über Acrolein werden in der zweiten Stufe Mo/V-Mischoxidkatalysatoren eingesetzt, die mit einer Reihe von Promotoren und Stabilisatoren dotiert sind.[Wei1998, Ull1992] Hierbei handelt es sich um komplexe Multiphasen-Systeme. Fragen nach den katalytisch aktiven Zentren, der Dynamik der Sauerstoffionen im Bulk, dem Mechanismus der Sauerstoffinsertion und der Kinetik sind größtenteils noch unbeantwortet.

Das Ziel dieser Arbeit war es, zu einem mikroskopischen Verständnis der Funktion und Dynamik von W-dotierten Mo/V-Mischoxiden bei der Partialoxidation von Acrolein unter technisch relevanten Bedingungen zu gelangen. Dazu wurde eine Reihe von Modellkatalysatoren mit variiertem Wolframanteil ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $0 \leq c \leq 5$ ) systematisch mit transienten Methoden untersucht. Hierbei standen die *In-situ*-Charakterisierung der wolframhaltigen Proben und die Modellbildung sowie die mikrokinetische Modellierung im Vordergrund. Zur Untersuchung der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure wurden Temperaturprogrammierte (TP) Reaktionen und Isotopenaustauschexperimente in einer Mikroreaktorapparatur mit zeitaufgelöster massenspektrometrischer Online-Analyse durchgeführt.

### Grundlegende Untersuchungen

Aus den TP-Experimenten wurden für die Mischoxide mit variiertem Wolframgehalt der Umsatz an Acrolein sowie die Selektivität zu und die Ausbeute an Acrylsäure berechnet. Anhand dieser reaktionstechnischen Kenngrößen konnte in zyklischen TP-Reaktionen der strukturstabilisierende Einfluss von Wolfram bestätigt werden. Mit steigendem Wolframanteil wurden eine Verschiebung des Ausbeutemaximums zu höheren Temperaturen und eine gute Langzeitstabilität gefunden. *Darüber hinaus beeinflusst die Dotierung mit Wolfram die Aktivität und Selektivität der Mo/V-Mischoxide.* Als besonders selektiv stellten sich die Katalysatoren der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bis  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$  heraus. Das Aktivitätsmaximum liegt bei  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  (Abb. 6-1). Der positive Einfluss einer W-Dotierung auf die Aktivität liegt in der Stabilisierung der aktiven Oxidmatrix gegenüber Restrukturierungsprozessen.[Gie2006] Andererseits führt

mit steigender Wolframkonzentration die Segregation von redoxinaktivem  $\text{WO}_3$  zu einer Verdünnung des aktiven Materials, wodurch die Aktivität wieder sinkt.



**Abb. 6-1:** Acroleinumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wolframanteil  $c$ . TP-Reaktion an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  (mit  $0 \leq c \leq 5$ ) mit 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-%  $\text{O}_2$  in Argon, 2. Reaktionszyklus.

### Isotopenexperimente

Über eine spezielle Isotopenaustauschtechnik mit dem Akronym SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) konnten Vorstellungen zum Mechanismus der Selektivoxidation von Acrolein gewonnen und die Beteiligung des Festkörpersauerstoffs an der Oberfläche und im Katalysatorkern quantifiziert werden. Bei der SSITKA wird unter sonst stationären Bedingungen ein Edukt im Feedstrom sprunghaft gegen sein isotonenmarkiertes Äquivalent (in dieser Arbeit:  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$ ) ersetzt und die Antwort des Systems massenspektrometrisch verfolgt. Aus den transienten Konzentrationsverläufen unterschiedlich markierter Spezies und den sich einstellenden Isotopenverhältnissen in den diversen Produkten nach dem Isotopenaustausch lassen sich mechanistische Details ableiten, die zur Entwicklung eines Modells und zur Quantifizierung des Einflusses von Wolfram auf die Redoxaktivität von Mo/V-Mischoxiden führen.

Bei der Betrachtung der zeitlichen Konzentrationsverläufe am Reaktorausgang zeigen sich Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit der die isotopenmarkierten Produkte nach dem  $^{16}\text{O}_2 \rightarrow ^{18}\text{O}_2$ -Sprung ihre stationären Endwerte erreichen. *Demnach besitzen die Intermediate zur Bildung der diversen Produkte verschiedene Verweilzeiten an der Katalysatoroberfläche.*

Wie die äußerst kurzen – um den Gasphasen-Hold-up korrigierten – Relaxationszeiten des Sauerstoffs ( $\tau(\text{O}_2) \approx 0 \text{ s}$ ) während der SSITKA zeigen, ist die Menge adsorbierten molekularen Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche vernachlässigbar. *Der Einbau von Gasphasensauerstoff in das Gitter erfolgt schnell.* Die Desorption molekularen Sauerstoffs dagegen ist nicht nachweisbar, wie neben der kurzen Relaxationszeit auch das Ausbleiben gemischtmarkierten Sauerstoffs ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) am Reaktorausgang bestätigt.

Acrolein und Acrylsäure unterliegen einem reversiblen *Tausch des Carbonylsauerstoffs bzw. der Carboxylsauerstoffatome mit Festkörpersauerstoff*, d. h. beide Komponenten unterliegen einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Hierbei handelt es sich um Chemisorptionen, da Bindungen gebrochen und neu gebildet werden. Die isotopenmarkierten Totaloxidaionsprodukte  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$  und  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}_2$  entstehen am Mischoxid dagegen nur in Gegenwart von Acrolein oder Acrylsäure, sie selbst tauschen nicht.

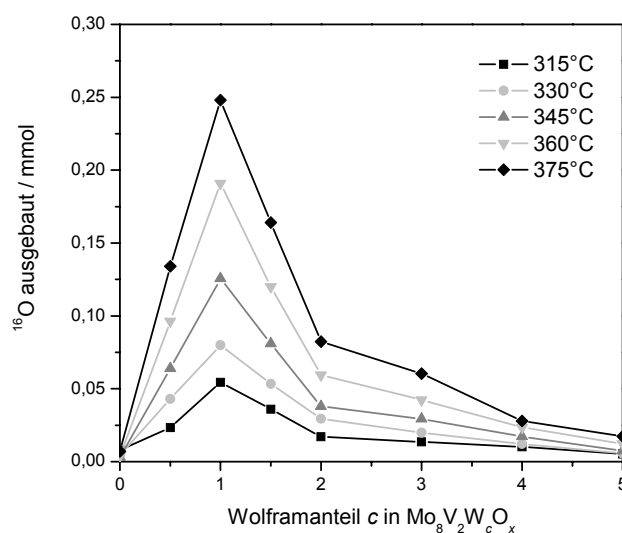
*Bei der Totaloxidation entsteht  $\text{CO}_2$  vermutlich bevorzugt aus der funktionellen Gruppe, also durch Decarboxylierung des gebildeten Oberflächenacrylats.  $\text{CO}$  dagegen wird vermehrt durch Oxidation des Kohlenstoffrests an der Katalysatoroberfläche gebildet.* Der höhere  $^{18}\text{O}$ -Anteil in  $\text{CO}$  im Vergleich zu  $\text{CO}_2$ , der in den Isotopenaustauschexperimenten gefunden wurde, ist ein Indiz dafür, dass der unmarkierte Sauerstoff aus der funktionellen Gruppe des Acroleins nicht direkt an der  $\text{CO}$ -Bildung beteiligt ist. Auch das 2:1-Verhältnis von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$ , das sich vor allem bei höheren Temperaturen während der TP-Reaktionen zeigte, bestätigt diese These.

Direkt nach dem Sauerstoffaustausch zeigen die Relaxationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der W-Dotierung einen Trend, der mit dem Verlauf der Selektivität zu Acrylsäure korreliert; kurze Relaxationszeiten bedeuten hohe Selektivitäten. Die Isotopenverteilung nach 10 min als Funktion der Katalysatorzusammensetzung ergibt für

alle Oxidationsprodukte und Acrolein ein einheitliches Bild. Mit steigenden Umsätzen nimmt auch der Einbau an  $^{18}\text{O}$  in die Produkte zu. Katalysatoren mit einem geringen Wolframanteil ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ , mit  $0,5 \leq c \leq 1,5$ ) führen aufgrund ihrer hohen Aktivität zu einem besonders hohen Anteil an  $^{18}\text{O}$  in den Produkten.

### Festkörpersauerstoffbeteiligung

Durch Bilanzierung der Gasphasenzusammensetzung während der SSITKA wurde die Menge an unmarkiertem Sauerstoff, die während des Experiments aus dem Katalysator ausgebaut wird, berechnet. Der Anteil des an der Reaktion beteiligten Gittersauerstoffs ist zwar bei allen Mischoxiden ausgeprägt, variiert aber signifikant in Abhängigkeit von der W-Dotierung. Dabei sind bis zu 25 % des insgesamt im Mischoxid vorhandenen Sauerstoffs beteiligt (Abb. 6-2). *Die Fähigkeit der Katalysatoren Gittersauerstoff für die Oxidation bereitzustellen korreliert mit ihrer Aktivität (Abb. 6-1).*



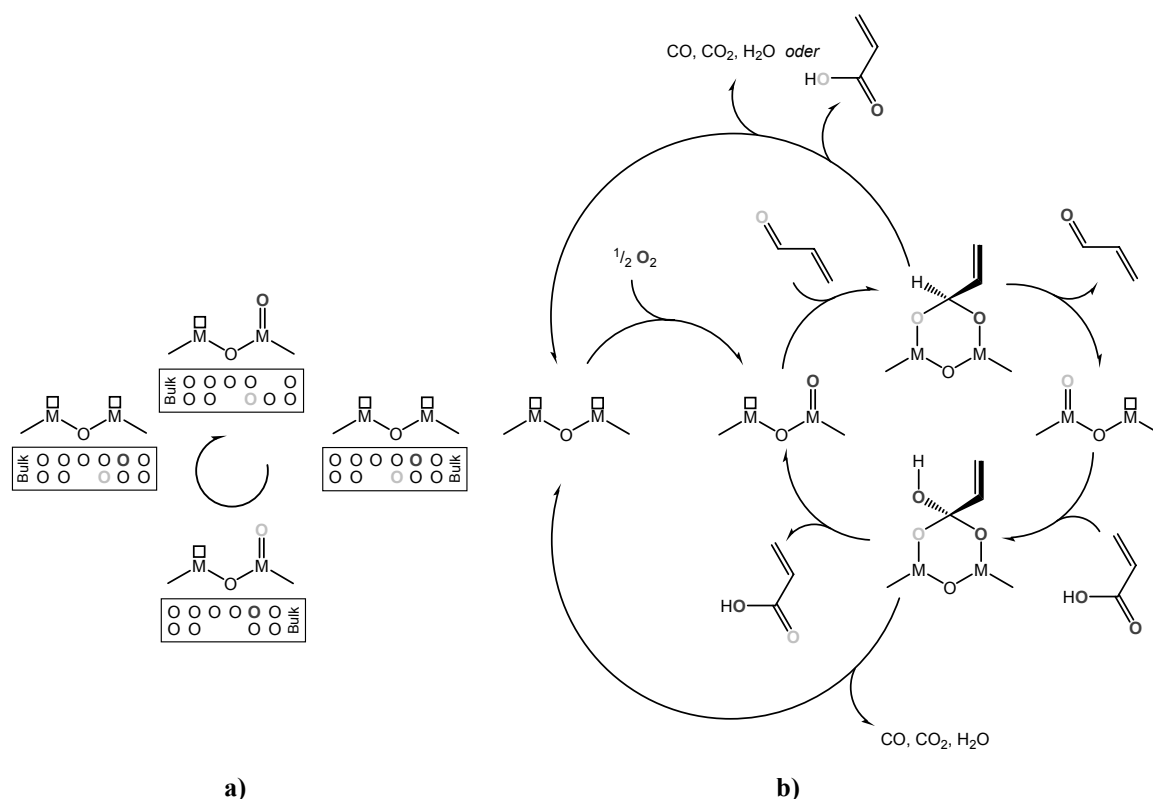
**Abb. 6-2:** SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  (mit  $0 \leq c \leq 5$ ). Gesamtmenge an unmarkiertem Sauerstoff, die während der Dosierung von  $^{18}\text{O}_2$  aus dem Katalysator ( $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$ ) ausgebaut wird, in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wolframanteil  $c$ .

*Die Katalysatoren lassen sich durch ein Modell beschreiben, in dem die für die Reaktanten zugängliche Oberfläche eine hohe Anzahl Aktivzentren bereitstellt und der Kern (Bulk) als Sauerstoffpuffer dient. Die Ergebnisse lassen sich nur durch mindestens zwei verschiedene Sauerstoffspezies erklären, von denen die eine die Reoxidation der anderen übernimmt und die andere exklusiv in die gasförmigen Oxidationsprodukte*

insertiert wird. Die Zuordnung zu Bulk- und Oberflächenspezies basiert zum einen auf der charakteristischen Form der Relaxationskurven, die sich nur durch zwei sich überlagernde Funktionen (vgl. Modellierung) anpassen lassen und zum anderen auf der mitunter sehr hohen Katalysatorsauerstoffbeteiligung (bis zu 25 %) während der SSITKA, die die Anzahl der Oberflächenzentren bei weitem übersteigt. Bereits eine grobe Abschätzung weist auf eine Beteiligung von bis zu 30 Atomlagen hin – abhängig von der Katalysatorzusammensetzung und der Reaktionstemperatur.

### Modellbildung

Abb. 6-3 zeigt den entwickelten *Katalysezyklus der Acroleinoxidation unter Einbeziehung des Isotopenaustauschs in Acrolein und Acrylsäure sowie deren Folgereaktion*.



**Abb. 6-3:** Katalysezyklus der Acroleinoxidation unter Einbeziehung des Isotopenaustauschs in Acrolein und Acrylsäure sowie deren Folgereaktion (b). Gezeigt ist auch der Sauerstofftransfer zwischen Katalysatorbulk und den Aktivzentren an der Oberfläche (a).

Im Zentrum dieses Mechanismusvorschlags steht die reversible Ausbildung der adsorbierten Zwischenstufen für den Sauerstoffaustausch des Aldehyds und der Säure sowie die Acrylsäurebildung selbst. Sauerstofftausch und Oxidation des Acroleins

verlaufen über die gleiche Zwischenstufe. Plausibel für die Säurebildung ist ein Mechanismus, der ausgehend von Acrolein in der Gasphase bis unmittelbar vor der Desorption von Acrylsäure vollständig reversibel ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Austauschreaktion des Acroleins bereits bei Temperaturen um 300 °C in signifikantem Umfang stattfindet und die Aktivierungsbarriere im Verhältnis zu den Oxidationsreaktionen sehr niedrig liegt, wird ein nur schwach gebundener Komplex vorgeschlagen, in dem zwei Sauerstoffatome gleichwertig an das Carbonyl-C-Atom gebunden sind. Dabei könnte es sich um einen sechsgliedrigen Ring handeln, der aus der Carbonylfunktion eines Acroleinmoleküls und zwei sauerstoffverbrückten Metallzentren gebildet wird. *Eine tragende Rolle der allylischen Doppelbindung in Acrolein ( $H_2C=CH-CHO$ ) konnte durch ein Referenzexperiment mit Propionaldehyd ausgeschlossen werden, in dem dieser am Mischoxid sowohl einen Sauerstofftausch als auch Partialoxidation eingeht.*

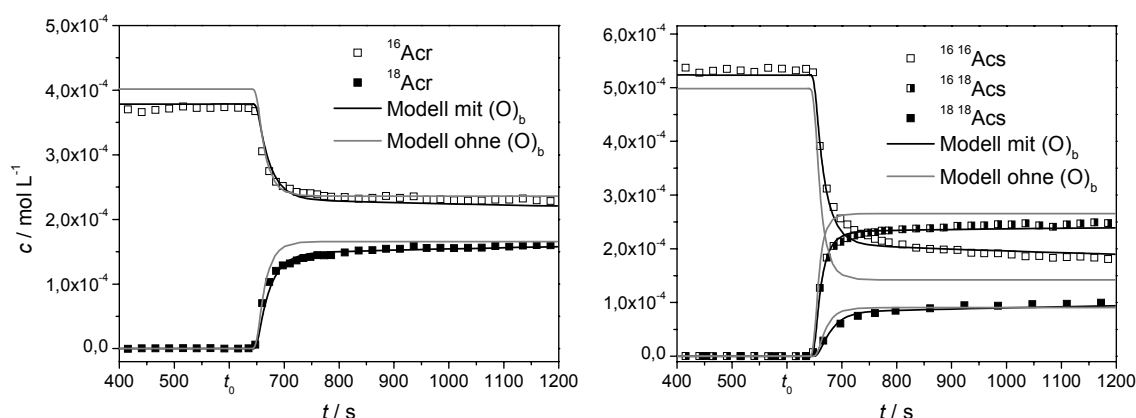
Darüber hinaus berücksichtigt der gezeigte Mechanismus den Sauerstofftransfer zwischen Katalysatorbulk und den aktiven Oberflächenzentren. *Für den Sauerstofftransport durch den Festkörper spielt die Anwesenheit von Leerstellen eine entscheidende Rolle.* Der Promotionseffekt durch redoxinaktives Wolfram (VI) wird auf die Einführung solcher Leerstellen zurückgeführt. Die strukturelle Stabilität der Mischoxide unter Reaktionsgas kann auf Basis der Sauerstoffionenbeweglichkeit im Gitter – erhalten aus den  $^{18}O_2$ -Tracerexperimenten – diskutiert werden. Wenn Wolfram die Sauerstoffmobilität im Bulk erhöht, so erklärt dies die Eigenschaften des Wolframs als Strukturpromotor dadurch, dass Phasenumwandlungen durch lokale Reduktion vermieden werden.

Die SSITKA ermöglicht prinzipiell auch die direkte Quantifizierung der Aktivzentren über den Isotopentausch unter stationären Reaktionsbedingungen. Dieses Ergebnis des Isotopenaustauschexperiments am hier untersuchten Reaktionssystem wird jedoch durch die Austauschreaktionen der Sauerstoffatome an der Katalysatoroberfläche mit dem nachgelieferten sauerstofftragenden Edukt Acrolein sowie mit der gebildeten Acrylsäure überlagert. *Erst die mathematische Modellierung der Experimente führt zu quantitativen Aussagen über die Beteiligung der Katalysatorspezies und über die Kinetik der am Katalysator ablaufenden Reaktionen.* Diese Aussagen können mit der Zusammensetzung und den damit verbundenen Eigenschaften der Mischoxide korreliert werden.

## Modellierung

Um das Potential transienter kinetischer Messungen voll auszuschöpfen, ist eine mathematische Modellierung erforderlich. Das entwickelte kinetische Modell auf Basis partieller Differentialgleichungen ist in der Lage, den Konzentrationssprung während der SSITKA als Funktion der Zeit und des Orts zu beschreiben. Dabei können neben dem Konzentrationssprung auch Konvektion und Dispersion der gasförmigen Komponenten in den Rohrleitungen und im Reaktor sowie deren chemische Reaktionen und eine mögliche Umwandlung des Katalysators betrachtet werden.

Durch Anpassung des Modells an die experimentellen Ergebnisse konnten der vorgeschlagene Mechanismus bestätigt, kinetische Daten ermittelt und die Beteiligung der Katalysatorsauerstoffspezies quantifiziert werden. Anhand der gewonnenen kinetischen Parameter ist es gelungen, Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des eingesetzten Katalysators und seinen katalytischen Eigenschaften aufzuzeigen.

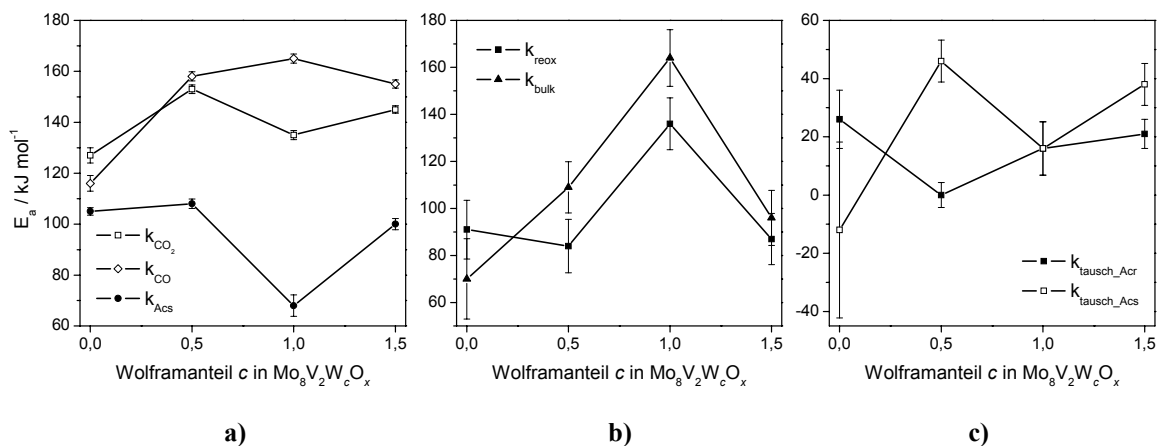


**Abb. 6-4:** SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ ,  $T = 345\text{ °C}$ . Simulationsergebnis mit (—) und ohne (---) Berücksichtigung der Beteiligung von Bulksauerstoff. Der Sauerstoffsprung erfolgt bei  $t_0$ .

Die Annahme einer Bulkbeteiligung am Reaktionsgeschehen konnte durch die Modellierung weiter gestützt werden. Abb. 6-4 zeigt die Simulationsergebnisse mit und ohne Berücksichtigung einer Teilnahme von Bulksauerstoff. Nur unter Berücksichtigung dieses Sauerstofftransfers zwischen der Oberfläche und dem Katalysatorbulk lassen sich die stationären Umsätze vor dem Isotopensprung, der Verlauf der Relaxationskurven und die sich einstellenden Isotopomerenverhältnisse in der Simulation korrekt beschreiben.

Die Aktivierungsenergien, die auf Basis des vorgestellten Modells für die Reoxidation des Katalysators und für die Beteiligung von Bulksauerstoff berechnet wurden (Abb. 6-5 b), bestätigen den Einfluss von Wolfram auf die Aktivität und die Mobilität des Gittersauerstoffs. Der in Abb. 6-2 skizzierte *Transport des Sauerstoffs in das Oxid ist selbstverständlich nicht nur Funktion der Katalysatorzusammensetzung sondern auch der Temperatur*. Limitierender Schritt für den Sauerstoffeinbau ist bei hohen Temperaturen die Oberflächenreaktion. Nur bei niedriger Temperatur – und im wolframfreien System – ist der Sauerstofftransport im Bulk begrenzend. Dies geht aus dem Anteil des von den einzelnen Mischoxiden während der SSITKA getauschten Katalysatorsauerstoffs hervor.

Der positive Einfluss des Wolframs auf die Selektivität lässt sich direkt auf die Steigerung der Aktivierungsenergien für die Bildung der Totaloxidaionsprodukte zurückführen (Abb. 6-5 a). Darüber hinaus deutet das Verhältnis der Aktivierungsenergien für die Sauerstoffaustauschreaktionen des Katalysators mit Acrolein und Acrylsäure darauf hin, dass die *erhöhte Selektivität einiger Mischoxide durch die Einschränkung der Readsorption von Acrylsäure und der damit verbundenen Folgeoxidation erreicht wird* (Abb. 6-5 c).

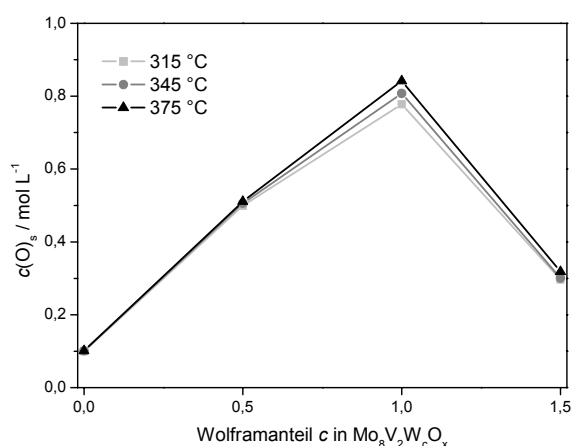


**Abb. 6-5:** Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Wolframanteil c in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ .

Für das charakteristische Aktivitätsmaximum bei einem Wolframgehalt  $c = 1$  ist weniger die gesteigerte intrinsische Aktivität als vielmehr die Zahl der aktiven Oberflächenzentren verantwortlich, wie ebenfalls durch die Modellierung bestätigt werden konnte. Die Konzentration der Aktivzentren in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  ist – wie in Abb. 6-6 veranschaulicht –



achtmal höher als im wolframfreien Mischoxid. Auch die mit dem Aktivitätsmaximum einhergehenden Selektivitätseinbußen bei hoher Temperatur finden sich in den kinetischen Parametern wieder und sind durch die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffmobilität und der Reoxidationsgeschwindigkeit dieses Katalysators verursacht. So steigt die Zahl der oxidationsaktiven Zentren mit der Temperatur. Entsprechend dem Prinzip der Site Isolation muss der damit verbundene Rückgang des Reduktionsgrades zu einer Verminderung der Selektivität führen.



**Abb. 6-6:** Konzentration der Aktivzentren als Funktion des Wolframanteils und der Temperatur, erhalten aus der mathematischen Modellierung. Bezugsgröße ist das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung ( $V_L = 5,05 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ ).

Die Beschreibung des verwendeten Rohrreaktors durch ein PDE-Modell erlaubt eine Betrachtung der Konzentrationsänderungen nicht nur in Abhängigkeit von der Zeit sondern auch entlang der Katalysatorschüttung. *Vom Eingang zum Ausgang verringert sich der Reduktionsgrad des Mischoxids mit der Konzentration des Reduktionsmittels Acrolein.* Da  $^{18}\text{O}_2$  in der Gasphase im Überschuss vorliegt und das tauschaktive Acrolein über die Schüttung hinweg abnimmt, sinkt gleichzeitig das Isotopenverhältnis  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  im Katalysator zum Reaktorausgang hin.

Die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure wurde *in situ* mit TP-Reaktionen und einer transienten Isotopenaustauschtechnik (SSITKA) untersucht. Dabei korreliert die Sauerstoffdynamik mit der katalytischen Performance der untersuchten Mo/V-Mischoxide. Eine Dotierung mit Wolfram steigert beides und fördert darüber hinaus die

Langzeitstabilität der Katalysatoren. Die Interpretation der Isotopenexperimente lieferte ein detailliertes Bild des Reaktionsmechanismus.

Das mathematische Modell auf Basis der experimentellen Befunde und der darauf aufbauenden mechanistischen Betrachtung ist in der Lage, die wesentlichen Trends des Reaktionssystems qualitativ und quantitativ richtig wiederzugeben. Die vorliegenden Ergebnisse bilden in ihrer Gesamtheit eine tragfähige Basis für weitere Untersuchungen, wie z. B. die des Einflusses von Wasser im Feedstrom. Eine  $^{13}\text{C}$ -Markierung des Acroleins könnte Aufschluss über die Menge und mittlere Verweilzeit der kohlenstoffhaltigen Oberflächenintermediate zur Bildung von CO und  $\text{CO}_2$  geben. Eine selektive Markierung an C-1 würde darüber hinaus eine Verfolgung der unterschiedlichen Oxidationspfade zu CO und  $\text{CO}_2$  ermöglichen. Schließlich kann durch Einsatz eines deuterierten Acroleins das Ziel erreicht werden, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der H-Abstraktion aufgrund des dabei zu erwartenden kinetischen Isotopeneffekts zu identifizieren.

## 7 Anhang

### 7.1 Dosierung der Flüssigkomponenten

Die Dosierung der Flüssigkomponente (Index L) in einen definierten Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Ges}}$  erfolgt, indem ein Teilstrom  $\dot{V}_G$  durch den Sättiger geleitet und danach mit einem weiteren Inertgasstrom  $\dot{V}_R$  vereinigt wird.

Für die Berechnung der Gasströme  $\dot{V}_G$  und  $\dot{V}_R$  werden ideales Gasverhalten und eine vollständige Gleichgewichtseinstellung bei der Beladung  $Y_L$  von  $\dot{V}_G$  mit der Flüssigkomponente angenommen. Damit ergibt sich zunächst die Beladung als Funktion der Partialdrücke:

$$Y_L = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_G} = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G} = \frac{p_L}{p_G} \quad 7-1$$

Bei kompletter Unlöslichkeit des Trägergases in der Flüssigkeit ist der Partialdruck der Flüssigkomponente  $p_L$  gleich ihrem Dampfdruck  $p_L^*$ , und die Beladung lässt sich in Abhängigkeit vom Gesamtdruck schreiben:

$$Y_L = \frac{p_L^*}{p_G} = \frac{p_L^*}{p_{\text{Ges}} - p_L^*} \quad 7-2$$

Für den Volumenanteil der Flüssigkeit  $\varphi_L$  ergibt sich mit Gl. 7-1:

$$\varphi_L = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_{\text{Ges}}} = \frac{\dot{V}_G \cdot Y_L}{\dot{V}_{\text{Ges}}} \quad 7-3$$

Damit errechnet sich der Inertgasstrom durch den Sättiger  $\dot{V}_G$  zu:

$$\dot{V}_G = \frac{\dot{V}_{\text{Ges}} \cdot \varphi_L}{Y_L} \quad 7-4$$

Der Volumenstrom an Restgas entspricht der Differenz aus Gesamtvolumenstrom und den beiden Teilstömen  $\dot{V}_G$  und  $\dot{V}_L$ :

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{\text{Ges}} - (\dot{V}_G + \dot{V}_L) = \dot{V}_{\text{Ges}} - \dot{V}_G \cdot (1 + Y_L) = \dot{V}_{\text{Ges}} - \frac{\dot{V}_{\text{Ges}} \cdot \varphi_L}{Y_L} \cdot (1 + Y_L) \quad 7-5$$

Nach Umformung lassen sich aus den Gleichungen 7-2, 7-4 und 7-5 die einzustellenden Volumenströme in Abhängigkeit vom Dampfdruck der Flüssigkomponente und damit von der Temperatur im Sättiger errechnen:

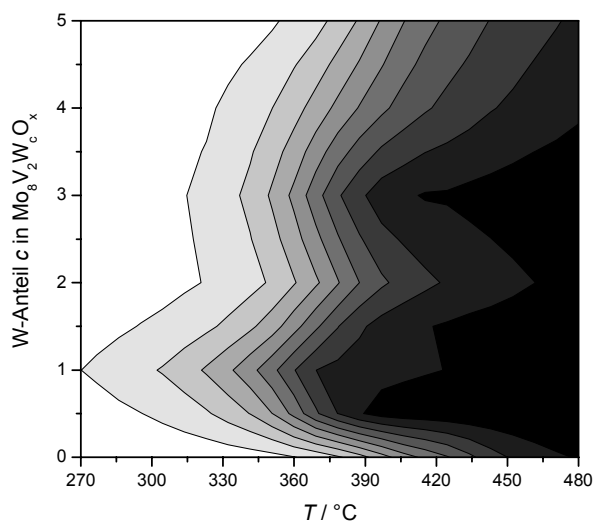
$$\dot{V}_G = \dot{V}_{\text{Ges}} \cdot \varphi_L \cdot \frac{p_{\text{Ges}} - p_L^*}{p_L^*} \quad 7-6$$

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{\text{Ges}} \cdot \left( \frac{\varphi_L \cdot p_{\text{Ges}}}{p_L^*} \right) \quad 7-7$$

## 7.2 TP-Reaktion

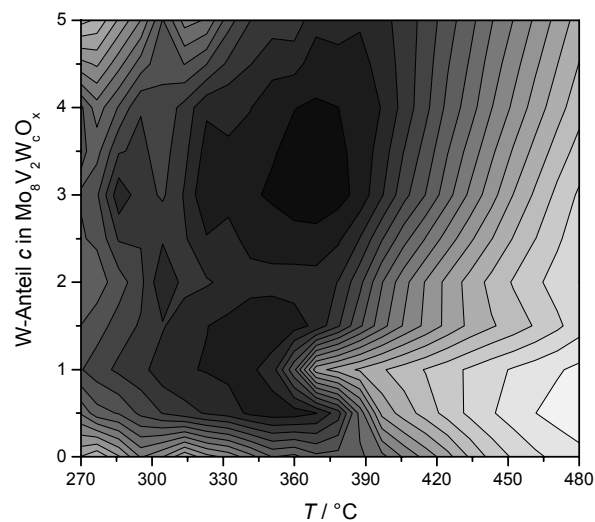
**Abb. 7-1:**

Umsatz an Acrolein in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 1. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .



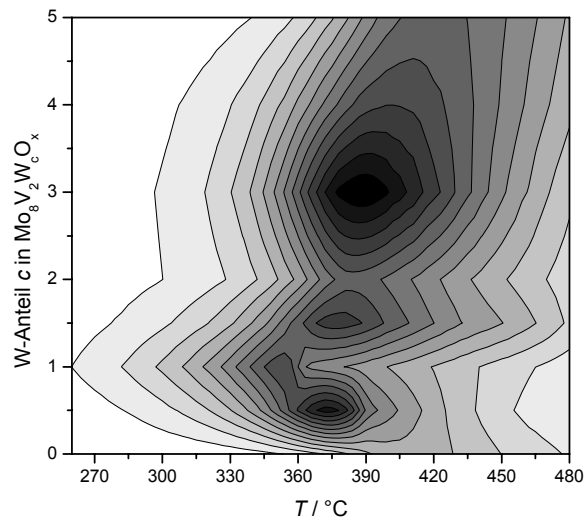
**Abb. 7-2:**

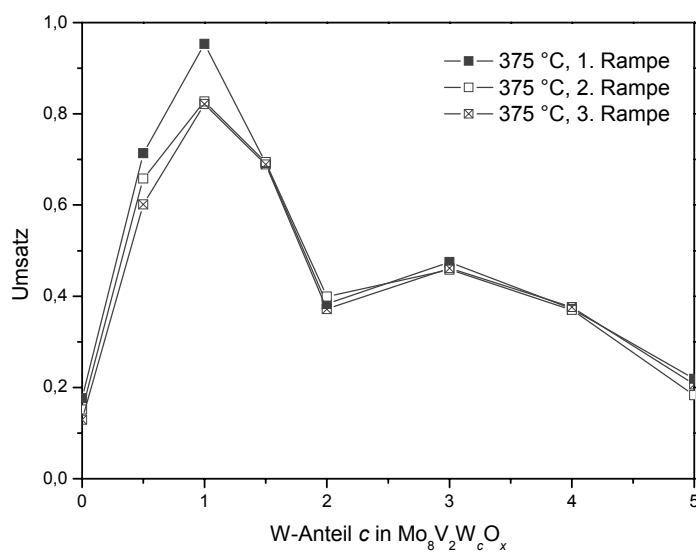
Selektivität zu Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 1. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .



**Abb. 7-3**

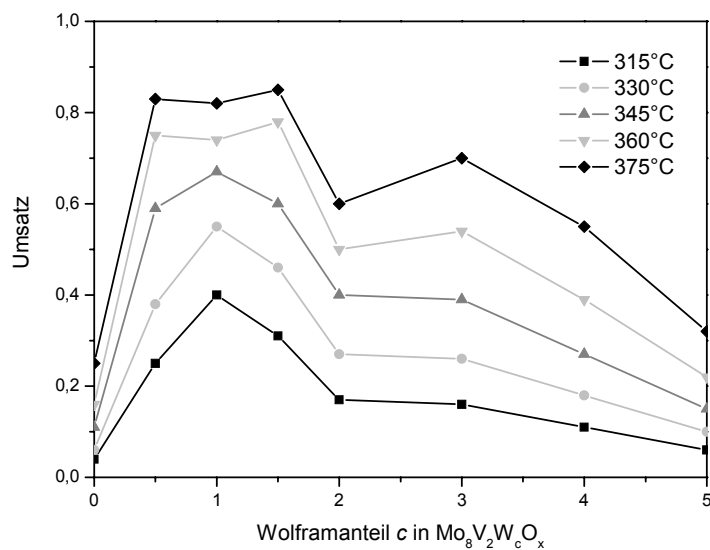
Ausbeute an Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Wolframanteil  $c$ , 1. Reaktionszyklus mit 5 % Acrolein und 10 %  $O_2$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .



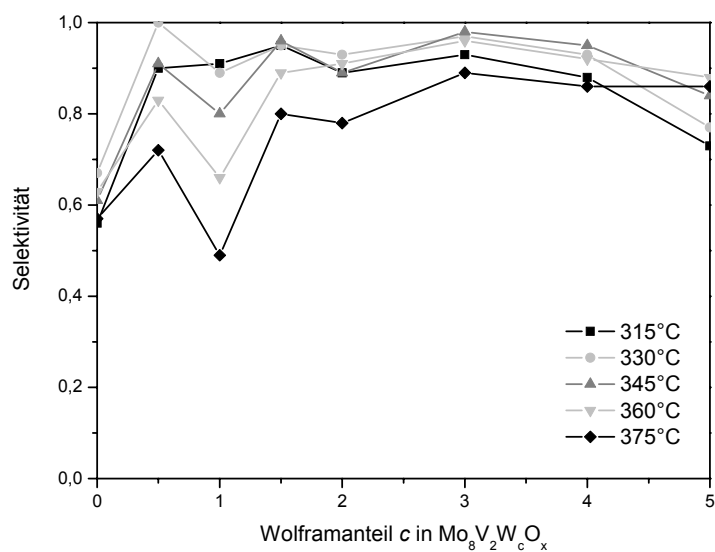


**Abb. 7-4:** Vergleich der Reaktionszyklen; Umsatz von Acrolein für die verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ ,  $T = 375\text{ °C}$ .

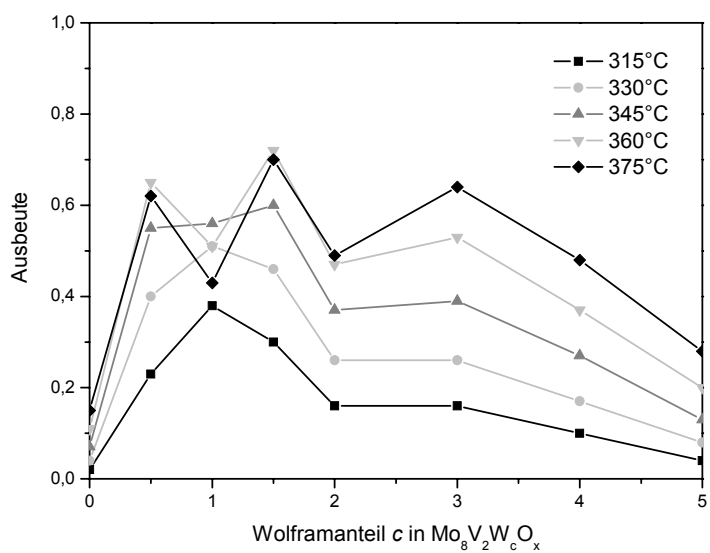
### 7.3 SSITKA



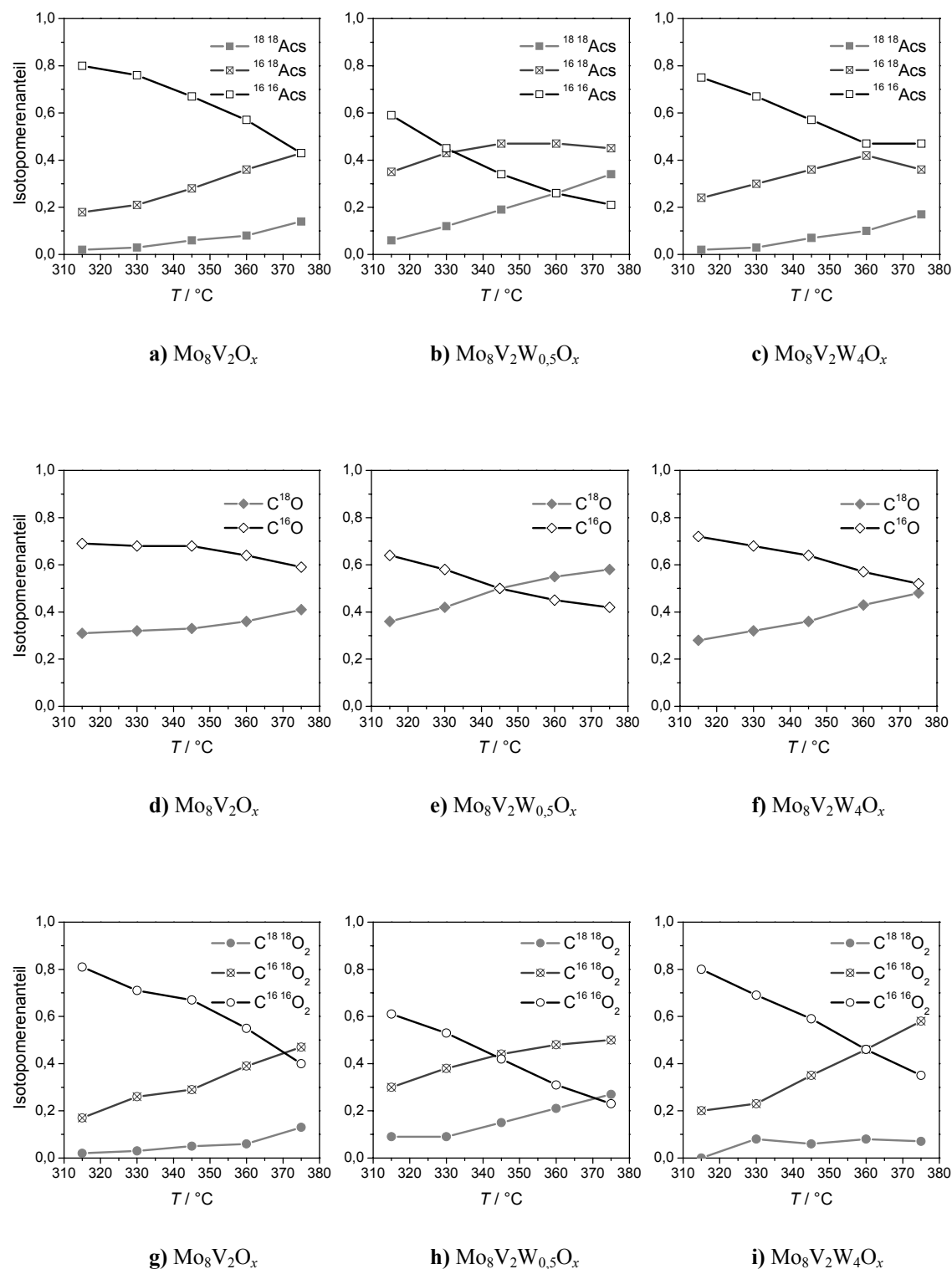
**Abb. 7-5:** Umsatz an Acrolein in Abhängigkeit vom Wolframanteil  $c$  in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  während der SSITKA,  $315 \leq T \leq 375\text{ °C}$ .



**Abb. 7-6:** Selektivität zu Acrylsäure in Abhängigkeit vom Wolframanteil  $c$  in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  während der SSITKA,  $315 \leq T \leq 375$  °C.

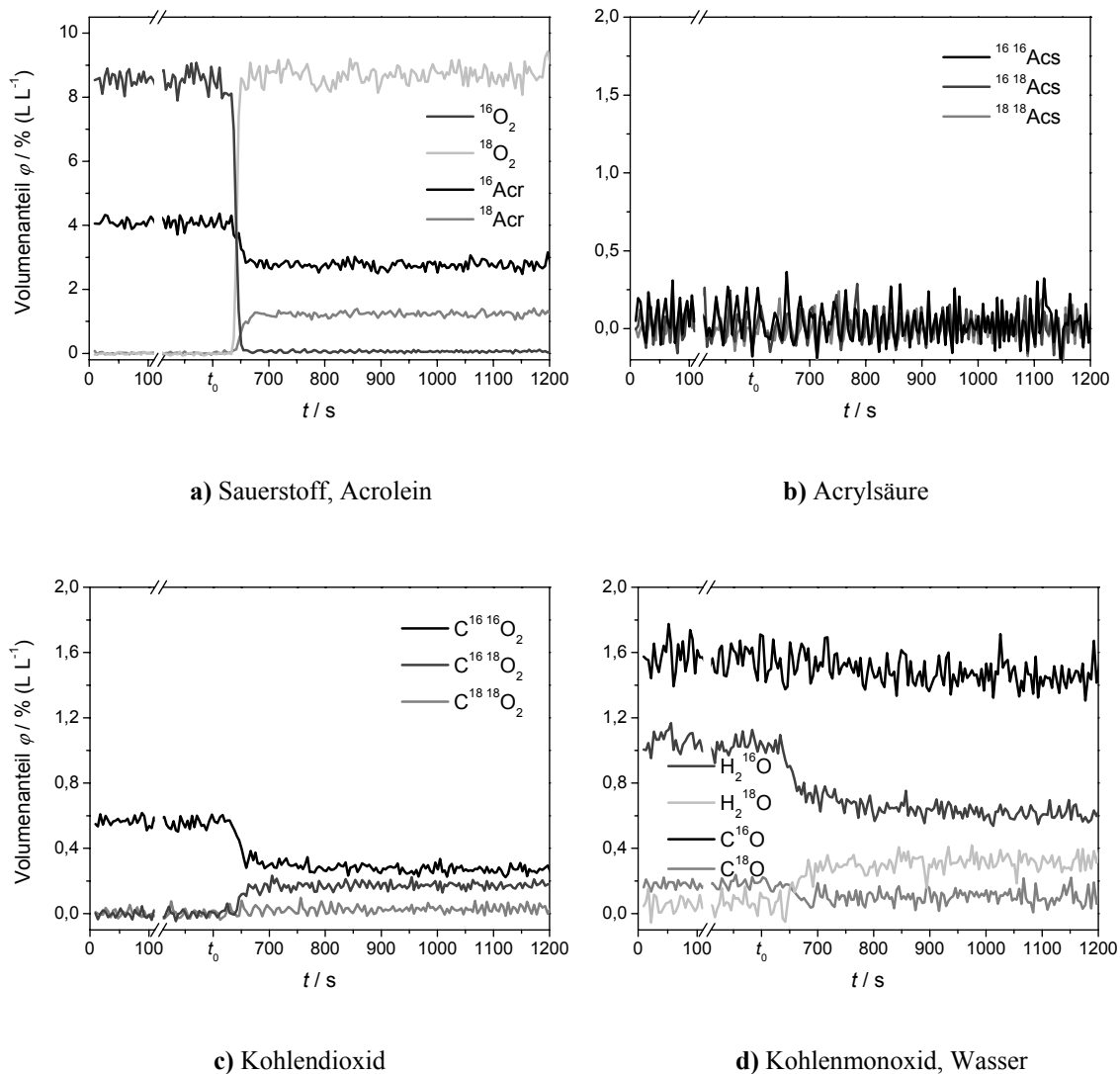


**Abb. 7-7:** Ausbeute an Acrylsäure in Abhängigkeit vom Wolframanteil  $c$  in  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  während der SSITKA,  $315 \leq T \leq 375$  °C.



**Abb. 7-8:** Isotopomenanteile in den auf 1 normierten Produktkonzentrationen am Reaktorausgang für drei verschiedene Mischoxide der Wolframvariation  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$  mit  $c = 0$ ,  $c = 0,5$  und  $c = 4$ .





**Abb. 7-9:** SSITKA an  $\text{VO}_x$ ,  $T = 315^\circ\text{C}$ . Konzentrationsverlauf der Edukte (a) und Produkte (b-d). Nach 600 s ( $t_0$ ) erfolgt der Sauerstoffsprung.

**Tab. 7-1:** Konzentrationen und Oberflächenverweilzeiten der am Reaktorausgang erfassten Komponenten zur Berechnung der Gesamtkonzentration an Oberflächenzentren nach Gl. 5-46.

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	43	4,8E-05	22	5,6E-05	48	7,6E-05	43	1,1E-04	50	1,7E-04
$\text{CO}$	33	4,5E-05	35	5,0E-05	41	6,3E-05	16	8,8E-05	23	1,5E-04
$\text{O}_2$	0	2,1E-03	0	2,0E-03	0	1,9E-03	0	1,8E-03	0	1,6E-03
$\text{CO}_2$	22	2,3E-05	17	2,8E-05	26	3,9E-05	10	6,0E-05	12	1,1E-04
$\text{Acr}$	28	9,7E-04	25	9,2E-04	33	8,5E-04	18	7,8E-04	17	6,7E-04
$\text{Acs}$	78	2,4E-05	34	4,0E-05	39	6,7E-05	31	9,8E-05	32	1,3E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		1,1E-05		9,4E-06		1,3E-05		7,5E-06		8,6E-06
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		2,2E-01		1,8E-01		2,5E-01		1,5E-01		1,7E-01

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	58	7,0E-05			67	1,4E-04	70	2,3E-04	81	3,7E-04
$\text{CO}$	60	4,4E-05			36	8,2E-05	40	1,5E-04	46	2,8E-04
$\text{O}_2$	0	1,9E-03			0	1,6E-03	0	1,3E-03	0	1,1E-03
$\text{CO}_2$	30	4,1E-05			29	1,0E-04	26	1,8E-04	30	2,8E-04
$\text{Acr}$	26	7,5E-04			33	3,7E-04	50	2,2E-04	57	1,3E-04
$\text{Acs}$	40	2,4E-04			43	5,4E-04	48	6,0E-04	55	5,7E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		<b>1,5E-05</b>				<b>2,2E-05</b>		<b>2,8E-05</b>		<b>3,3E-05</b>
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		<b>2,9E-01</b>				<b>4,4E-01</b>		<b>5,5E-01</b>		<b>6,5E-01</b>

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	78	9,5E-05	86	1,4E-04	89	2,5E-04	83	4,4E-04	112	6,1E-04
$\text{CO}$	74	5,5E-05	66	8,2E-05	64	1,7E-04	75	3,4E-04	97	5,1E-04
$\text{O}_2$	0	1,8E-03	0	1,7E-03	0	1,4E-03	0	1,1E-03	0	8,1E-04
$\text{CO}_2$	44	6,6E-05	45	1,1E-04	49	2,0E-04	54	3,3E-04	67	4,3E-04
$\text{Acr}$	41	5,9E-04	55	4,2E-04	73	2,9E-04	73	2,2E-04	95	1,6E-04
$\text{Acs}$	59	3,9E-04	60	5,0E-04	68	5,3E-04	66	4,7E-04	82	3,9E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		<b>2,7E-05</b>		<b>3,3E-05</b>		<b>4,1E-05</b>		<b>4,6E-05</b>		<b>6,2E-05</b>
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		<b>5,3E-01</b>		<b>6,5E-01</b>		<b>8,1E-01</b>		<b>9,1E-01</b>		<b>1,2E+00</b>

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	55	6,5E-05	62	8,5E-05	68	1,2E-04	84	2,0E-04	87	3,2E-04
$\text{CO}$	51	4,2E-05	43	4,7E-05	53	7,0E-05	65	1,3E-04	67	2,3E-04
$\text{O}_2$	0	1,9E-03	0	1,8E-03	0	1,6E-03	0	1,4E-03	0	1,2E-03
$\text{CO}_2$	34	3,9E-05	32	5,4E-05	37	8,5E-05	43	1,5E-04	51	2,3E-04
$\text{Acr}$	30	6,9E-04	20	5,1E-04	40	3,5E-04	54	1,8E-04	75	1,2E-04
$\text{Acs}$	42	3,1E-04	43	4,6E-04	45	5,8E-04	54	6,8E-04	63	6,4E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		<b>1,7E-05</b>		<b>1,8E-05</b>		<b>2,5E-05</b>		<b>3,4E-05</b>		<b>4,3E-05</b>
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		<b>3,3E-01</b>		<b>3,6E-01</b>		<b>5,0E-01</b>		<b>6,8E-01</b>		<b>8,4E-01</b>

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	52	4,8E-05	57	6,0E-05	62	8,1E-05	62	1,3E-04	85	2,1E-04
$\text{CO}$	85	4,0E-05	36	4,2E-05	39	5,2E-05	33	8,8E-05	54	1,7E-04
$\text{O}_2$	0	2,0E-03	0	1,9E-03	0	1,8E-03	0	1,6E-03	0	1,4E-03
$\text{CO}_2$	35	2,9E-05	26	3,8E-05	28	5,5E-05	25	9,1E-05	32	1,6E-04
$\text{Acr}$	22	8,4E-04	20	7,2E-04	27	5,7E-04	34	4,5E-04	44	3,4E-04
$\text{Acs}$	40	1,6E-04	41	2,5E-04	40	3,6E-04	44	4,4E-04	48	4,4E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		<b>1,2E-05</b>		<b>1,3E-05</b>		<b>1,6E-05</b>		<b>2,0E-05</b>		<b>2,6E-05</b>
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		<b>2,4E-01</b>		<b>2,5E-01</b>		<b>3,2E-01</b>		<b>4,0E-01</b>		<b>5,0E-01</b>

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	44	4,1E-05	27	4,9E-05	39	6,0E-05	49	8,5E-05	48	1,4E-04
$\text{CO}$	41	3,5E-05	27	3,5E-05	24	3,9E-05	21	5,6E-05	19	1,1E-04
$\text{O}_2$	0	2,0E-03	0	1,9E-03	0	1,8E-03	0	1,7E-03	0	1,5E-03
$\text{CO}_2$	30	2,3E-05	15	2,8E-05	18	3,6E-05	12	5,6E-05	10	9,6E-05
$\text{Acr}$	9	8,4E-04	10	7,1E-04	13	5,7E-04	18	4,1E-04	27	2,7E-04
$\text{Acs}$	30	1,6E-04	26	2,6E-04	28	3,8E-04	28	5,0E-04	32	5,8E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$		<b>6,7E-06</b>		<b>7,3E-06</b>		<b>1,0E-05</b>		<b>1,3E-05</b>		<b>1,6E-05</b>
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$		<b>1,3E-01</b>		<b>1,4E-01</b>		<b>2,0E-01</b>		<b>2,5E-01</b>		<b>3,2E-01</b>

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	29	3,6E-05	30	4,1E-05	30	5,0E-05	43	6,9E-05	41	1,1E-04
$\text{CO}$	20	3,5E-05	37	3,5E-05	18	3,9E-05	24	5,6E-05	9	1,0E-04
$\text{O}_2$	0	2,1E-03	0	2,0E-03	0	1,9E-03	0	1,7E-03	0	1,6E-03
$\text{CO}_2$	50	1,9E-05	30	2,1E-05	12	2,8E-05	7	4,3E-05	5	7,5E-05
$\text{Acr}$	12	9,0E-04	12	8,0E-04	13	6,9E-04	16	5,6E-04	25	4,0E-04
$\text{Acs}$	29	1,0E-04	28	1,7E-04	26	2,6E-04	26	3,5E-04	28	4,4E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$	<b>6,3E-06</b>		<b>7,1E-06</b>		<b>7,9E-06</b>		<b>9,5E-06</b>		<b>1,2E-05</b>	
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$	<b>1,2E-01</b>		<b>1,4E-01</b>		<b>1,5E-01</b>		<b>1,9E-01</b>		<b>2,4E-01</b>	

$T / ^\circ\text{C}$	315		330		345		360		375	
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_5\text{O}_x$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$c / \text{mol L}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	8	2,6E-05	23	3,2E-05	32	3,8E-05	31	4,8E-05	34	7,0E-05
$\text{CO}$	15	3,8E-05	66	3,7E-05	14	3,8E-05	12	4,2E-05	12	6,4E-05
$\text{O}_2$	0	2,1E-03	0	2,0E-03	0	1,9E-03	0	1,8E-03	0	1,7E-03
$\text{CO}_2$	55	1,6E-05	34	1,7E-05	14	2,0E-05	15	2,7E-05	7	4,6E-05
$\text{Acr}$	18	9,5E-04	17	8,9E-04	10	8,1E-04	17	7,3E-04	17	6,2E-04
$\text{Acs}$	34	4,3E-05	29	7,8E-05	29	1,3E-04	28	1,9E-04	29	2,6E-04
$n(\text{O})_s / \text{mol}$	<b>7,5E-06</b>		<b>7,7E-06</b>		<b>5,5E-06</b>		<b>8,0E-06</b>		<b>8,9E-06</b>	
$c(\text{O})_s / \text{mol L}^{-1}$	<b>1,5E-01</b>		<b>1,5E-01</b>		<b>1,1E-01</b>		<b>1,6E-01</b>		<b>1,8E-01</b>	

## 7.4 Modellierung

### 7.4.1 Technische Umsetzung – PDE-Solver und Parameterschätzer

Zur Anpassung eines makrokinetischen Modells an aus transienten Experimenten erhaltene Daten ist ein Programm erforderlich, das zwei Funktionen bietet: Lösen eines gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems und Minimierung der Differenzen (Summe der Fehlerquadrate) zwischen Modell und Experiment durch Variation von Parametern (z. B.  $k$ -Werten). In der numerischen Mathematik bezeichnet man diese Algorithmen als PDE-Solver und Parameterschätzer. Mit PRESTO<sup>®</sup> stand eine derartige Software zur Verfügung. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit den mathematischen Grundlagen der numerischen Integration von gekoppelten PDE-Systemen und der Parameterschätzung.

#### 7.4.1.1 Lösen eines partiellen Differentialgleichungssystems

Um aus einem PDE-Modell kinetische Parameter durch Anfitten an die experimentellen Daten abschätzen zu können, müssen zunächst die PDEs gelöst werden. Die generelle Notation für eine örtlich eindimensionale PDE (erster Ordnung bzgl. der Zeit) ist

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_1(x, t) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + f_2(x, t) \frac{\partial c_i}{\partial x} + f_3(x, t) c_i + f_4(x, t) \quad 7-8$$

mit  $c_i$  : Konzentration der Komponente  
 $x$  : Ort  
 $t$  : Zeit  
 $f_i(x, t)$  : Konstante oder Funktion der Zeit und/oder des Orts

Für jede Komponente  $i$  wird eine Differentialgleichung aufgestellt, so dass ein PDE-System mit  $i$  Gleichungen zu lösen ist. Darüber hinaus müssen Hilfsbedingungen spezifiziert werden, um das System zu komplettieren. Die Anzahl der geforderten Hilfsbedingungen für jede unabhängige Variable entspricht dem Grad ihrer höchsten Ableitung. Eine Hilfsbedingung für die Zeit ist üblicherweise für  $t = 0$  spezifiziert – die sogenannte Eingangsbedingung. Für die übrigen Variablen werden diese Bedingungen meist für die erste und/oder letzte Position auf der Ortskoordinate spezifiziert. Sie werden daher als Randbedingungen bezeichnet. Es gibt verschiedene Typen von Randbedingungen:

- Dirichlet-Randbedingung, wenn die unabhängige Variable (hier die Konzentration) am Rand festgelegt ist, z. B.

$$c_i(0, t) = c_{i,0}. \quad 7-9$$

- Danckwerts-Randbedingung

$$\frac{\partial c_i(0, t)}{\partial x} = -\frac{w}{D_{ax}} (c_0(t) - c(0, t)) \quad 7-10$$

mit der Geschwindigkeit  $w$  und dem axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$  ist für den Eingangsstrom in einen Reaktor immer dann der Dirichlet-Randbedingung vorzuziehen, wenn Dispersion eine entscheidende Rolle spielt, da letztere vernachlässigt, dass direkt nach Eintritt in den Reaktor Dispersion die Eingangskonzentration verändert.[Wul2005, Bae1987] Für Systeme mit geringer

Dispersion nähert sich die Danckwerts-Randbedingung einer Dirichlet-Randbedingung. Bei großer Dispersion wird die Kopplung des Profils an den Eingangswert gelockert und eine Neumann-Randbedingung approximiert.

- Neumann-Randbedingung, wenn die Ableitung der unabhängigen Variablen am Rand einen festen Wert hat, z. B.

$$\left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=L} = 0. \quad 7-11$$

Die meisten PDE-Systeme sind zu komplex, um eine analytische Lösung zu finden. Daher wird die Lösung numerisch durch Näherung der partiellen Ableitungen gesucht [Die1992, Lin1997]. Grundsätzlich gibt es hierfür zwei Methoden. Das sind zum einen globale Methoden [Lin1997] zur Approximation sowohl der Ableitung nach dem Ort als auch nach der Zeit. Zum anderen gibt es die Method of Lines (MOL) zur Umwandlung der PDEs in ODEs durch Approximation aller partiellen Ableitungen außer einer; üblicherweise bleibt die Ableitung nach der Zeit. Eine bekannte Methode, um Ableitungen zu approximieren, benutzt finite Differenzen. Hierbei wird die Ortskoordinate in Gitterpunkte unterteilt, an denen die Ableitungen approximiert werden. So wird die rechte Seite der Gl. 7-8 zu einer Funktion ohne Ableitungen, die die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit an jedem Gitterpunkt spezifiziert. Es bleibt ein System von ODEs:

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = f_i(c_{i,1}, \dots, c_{i,N}, t) \quad 7-12$$

mit  $j$  : Nummer des Gitterpunkts ( $j = 1 \dots N$ )

$N$  : Gesamtzahl der Gitterpunkte

$c_{i,j}$  : Konzentration der Komponente  $i$  am Gitterpunkt  $j$

Das ODE-System mit Startwert-ODEs an jedem Gitterpunkt ist nun mit einem robusten ODE-Solver in Abhängigkeit von der Zeit integrierbar. Das führt zu Lösungslinien an jedem Gitterpunkt als Funktion der Zeit, daher der Name Method of Lines (s. Abb. 7-10).

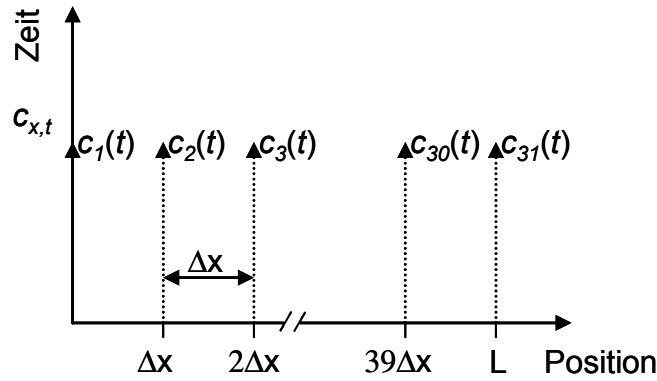


Abb. 7-10: Beschreibung der Method of Lines.

Die finite Differenzen-Methode berechnet die örtlichen Ableitungen, um mit der Method of Lines PDEs lösen zu können. Dazu wird über die  $x$ -Koordinate ein Gitter äquidistanter Punkte gelegt.  $c_i(x)$  sei bekannt an jedem Gitterpunkt. Die Ableitungen von  $c(x)$  am Gitterpunkt  $x_j$  lassen sich über Taylor-Reihen annähern. Die zweite Ableitung (nach dem Ort) wird durch sequenzielle Anwendung der Methode für die erste Ableitung angenähert. So erhält man eine Gleichung für die Konzentration der Komponente  $j$  an einem Gitterpunkt  $x_j$ , indem die Ableitung nach dem Ort in Gl. 7-8 durch die finite Differenzen-Näherung ersetzt wird:

$$\frac{dc_{ij}}{dt} = \alpha c(x_{j-2}) - \beta c(x_{j-1}) + \gamma c(x_j) + \beta c(x_{j+1}) + \alpha c(x_{j+2}) + f_4(x_{j,t}) \quad 7-13$$

$$j = 1 \dots N,$$

$$\text{mit} \quad \alpha = \frac{f_1(x_j, t)}{(2\Delta x)^2}, \quad \beta = \frac{f_2(x_j, t)}{(2\Delta x)^2}, \quad \gamma = \frac{f_1(x_j, t)}{(2\Delta x)^2} + f_3(x_j, t)$$

Die partielle Differentialgleichung wird also in ein System von  $N$  gewöhnlichen Differentialgleichungen überführt, das nur die Konzentrationen an verschiedenen Gitterpunkten enthält. Die Lösung an jedem Gitterpunkt lässt sich allerdings nur durch Lösung des gesamten ODE-Systems finden, da jede einzelne ODE von der Konzentration an anderen Gitterpunkten abhängig ist. Die Herleitung von Formel 7-13 findet sich in [Lin1997]. Transiente Experimente in der heterogenen Katalyse, wie z. B. Konzentrationssprünge, erfordern nicht-äquidistante Gitter und eventuell eine adaptive

Schrittweitenregulierung, um ein engeres Gitter nur dort legen zu müssen, wo es nötig ist, und so einen schnelleren Rechenfortschritt zu erhalten.

Den zweiten Schritt zum Lösen von PDEs stellt die Integration des ODE-Systems mit bekannten Startwerten (für  $t = 0$ ) dar. Hierfür existieren verschiedene Methoden, die auf diversen Euler-Verfahren basieren. [Lin1997] Die einfachste Methode ist das Euler-Verfahren selbst, das auf einer gedämpften Taylor-Reihe beruht:

$$\frac{dy_n}{dt} = \frac{y_n - y_{n+1}}{h} \quad 7-14$$

mit  $y_n = c(t)$ ,  $y_{n+1} = c(t+h)$

Mit dieser Näherung, in der  $h$  die Schrittweite in  $t$  ist, kann die linke Seite in Gl. 7-12 mit der rechten Seite der Gl. 7-14 ersetzt werden, wenn lediglich eine einzelne ODE (an einem Gitterpunkt für eine Komponente) betrachtet wird. Für die Anwendung dieser Formel auf ein System von mehreren ODEs werden die Skalare (z. B.  $y_n$ ,  $y_{n+1}$ ) in den Formeln durch Matrizen ersetzt. Die Auswertung der rechten Seite von Gl. 7-12 am Beginn des Zeitschritts ist auch als explizites Euler-Verfahren bekannt:

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f(y_n) \quad 7-15$$

Die Methode wird als explizit bezeichnet, da  $y_{n+1}$  explizit als  $f(y_n)$  berechnet wird, d. h. als Funktion eines Wertes ( $y_n$ ), der zu Beginn des Schritts bekannt ist. Die Auswertung von Gl. 7-12 am Ende des Zeitschritts, bei  $y_{n+1}$ , wird als implizites Euler-Verfahren bezeichnet. Bei dieser Methode muss jedoch für jeden Lösungsschritt eine oft nicht-lineare Gleichung gelöst werden, so dass sie nur unter bestimmten Bedingungen Anwendung findet:

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f(y_{n+1}) \quad 7-16$$

Runge-Kutta-Verfahren bilden die wohl bekannteste Gruppe expliziter Einzschritt-Verfahren. Gl. 7-17 zeigt die klassische Runge-Kutta-Formel vierter Ordnung:

$$\begin{aligned}
k_1 &= hf(t_n, y_n) & k_2 &= hf\left(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \\
k_3 &= hf\left(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) & k_4 &= hf\left(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + k_3\right) \\
y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 + O(h^5) & & \text{7-17}
\end{aligned}$$

$O(h^5)$  ist das Dämpfungsglied dieser Methode.

Runge-Kutta-Verfahren verfolgen eine einfache aber cleverere Idee: Die eindeutige Lösung eines Startwertproblems kann man sich als einzelne Integralkurve denken. Aufgrund der Dämpfung  $O(h^5)$  und des Rundungsfehlers wandert die numerische Lösung die Integralkurve ab. Die numerische Lösung wird beeinflusst durch das Verhalten dieser benachbarten Kurven. Runge-Kutta-Verfahren sammeln so Informationen über diese Kurven durch Lösung der Ableitungen, indem sie Euler-Schritte an Probepunkten ( $h/2$ ) durchführen. Der letzte Schritt ist wiederum ein Euler-Schritt (letzter Teil der Gl. 7-17), der das gewichtete Mittel der Probeschritte  $k_1$  bis  $k_4$  benutzt. So sendet das Runge-Kutta-Verfahren Fühler in den Lösungsraum, um Proben der Ableitungen zu sammeln, bevor entschieden wird, in welche Richtung ein Euler-Schritt durchgeführt wird. Bei sogenannten eingebetteten Verfahren werden Runge-Kutta-Verfahren der Ordnung  $p$  und  $p+1$  abgeleitet, die den gleichen Satz von Vektoren ( $k_i$ ) enthalten.[Lin1997] Die Differenz zwischen den Werten für  $y_{n+1}$  beider Verfahren dient zur Abschätzung des Dämpfungsfehlers. Umkehrt wird diese Information benutzt, um die Schrittweite zu kontrollieren, da der Fehlerterm durch die Schrittweite bestimmt wird. Eine solche adaptive Schrittweitenregulierung ermöglicht die Kombination aus hoher Genauigkeit und Rechengeschwindigkeit.

Ein Nachteil der auf expliziten Euler-Verfahren beruhenden Methoden besteht allerdings darin, dass sie keine steifen ODE-Systeme lösen können – also Systeme bei denen eine Komponente der Lösung viel schneller fällt als andere. Eine Klasse impliziter linearer  $k$ -Schritt-Methoden zur Lösung steifer Systeme sind die Rückwärts-Differentiations-Formeln (BDF – *Backward Differentiation Formulas*). [Lin1997]. Das implizite Euler-Verfahren (Gl. 7-16) ist die einfachste Einschritt-BDF. Dabei wird die Ableitung durch



die Rückwärts-Differenz ersetzt. In  $k$ -Schritt-BDFs wird die rechte Seite von Gl. 7-14 durch die Ableitung des Polynoms ersetzt, das die berechnete Lösung an  $k+1$  Punkten  $y_{n+1}, y_n, \dots, y_{n-k+1}$  interpoliert, ausgewertet bei  $y_{n+1}$ . Das so entstehende nicht-lineare Gleichungssystem für  $y_{n+1}$  an jedem Zeitschritt wird gewöhnlich durch eine modifizierte Newton-Iteration gelöst – so auch in PRESTO<sup>®</sup>. Jede Newton-Iteration erfordert die Berechnung der Jacobi-Matrix:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial y_n} \end{bmatrix} \quad 7-18$$

Die Jacobi-Matrix enthält die partielle Ableitung jeder Funktion auf der rechten Seite von Gl. 7-8 nach jeder Variablen im System, z. B. der Konzentrationen aller Komponenten an jedem Gitterpunkt. In der Method of Lines ist die Jacobi-Matrix durch die ODEs an jedem Gitterpunkt festgelegt und lässt sich durch den Programmcode (in PRESTO<sup>®</sup>) unter Variation der Parameter numerisch bestimmen. Sobald die Jacobi-Matrix gelöst ist, folgt der nächste Iterationsschritt für  $y_{n+1} = y_n + \Delta y$ , wobei  $\Delta y$  wiederum numerisch bestimmt wird. Die BDF-Methode scheint im Allgemeinen die beste Wahl zur Lösung jedes ODE-Systems zu sein. Allerdings führen Probleme mit einer hohen Anzahl an ODEs zu einer großen Jacobi-Matrix, die ausgewertet werden muss. Da dies numerisch erfolgt, müssen für deren Berechnung wiederum viele Funktionen ausgewertet werden. Solange es sich nicht um steife Systeme handelt, stellen in diesem Fall die oben erwähnten Runge-Kutta-Verfahren, die keine Jacobi-Matrix erfordern, eine mögliche Alternative dar. Diese stellen darüber hinaus geringere Speicheranforderungen, was aber aufgrund zunehmender Rechen- und Speicherkapazität immer weniger relevant erscheint.

#### 7.4.1.2 Parameterschätzung

In transienten Experimenten lässt sich durch ein PDE-Modell der Konzentrationsverlauf diverser Komponenten als Funktion der Zeit und des Orts beschreiben. Dieses PDE-Modell kann mit den oben diskutierten Methoden zwar gelöst werden, die Bestimmung

der unbekannten Parameter steht jedoch noch aus. Die weitestverbreitete Technik zur Abschätzung solcher Parameter ist die – auch in PRESTO<sup>®</sup> verwendete - Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die auf der Minimierung der Differenz (Residuum) zwischen den durch das Modell vorhergesagten Daten ( $c^{\text{est}}$ ) und den experimentellen Daten ( $c^{\text{exp}}$ ) basiert. Diese Differenz wird als Summe der Quadrate der Residuen (SSR) bezeichnet und ist gegeben durch

$$\text{SSR} = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,m} (c_{i,m}^{\text{exp}} - c_{i,m}^{\text{est}})^2 \quad 7-19$$

mit  $i$  : Nummer der Komponente

$m$  : Nummer des Datenpunkts

$N_c$  : Gesamtzahl der Komponenten

$N_d$  : Gesamtzahl der Datenpunkte

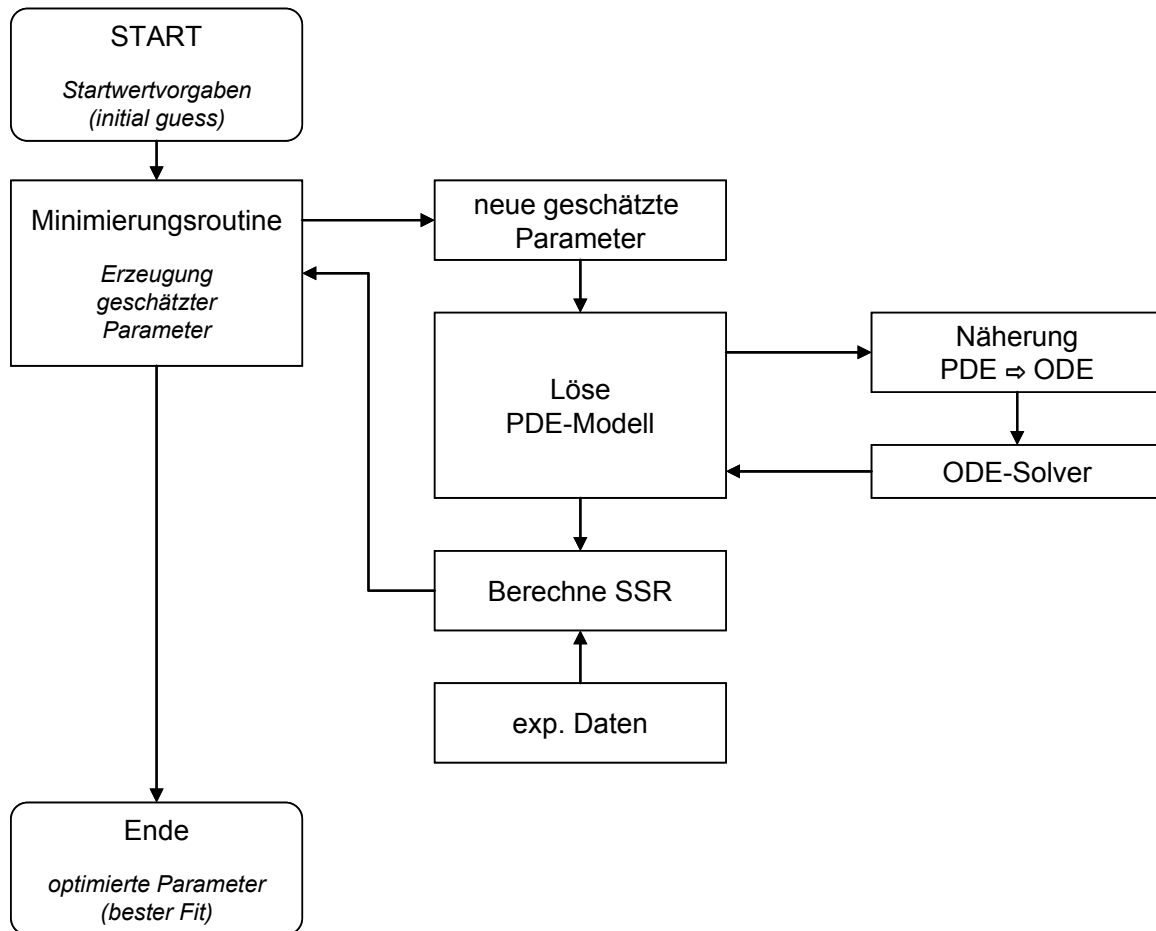
$w_{i,m}$  : Wichtungsfaktor des  $m$ -ten Datenpunkts der Komponente  $i$

Die Summe der Fehlerquadrate wird für alle parallel zu analysierenden Komponenten bestimmt. Der Wichtungsfaktor kann eingesetzt werden, wenn nicht alle Daten die gleiche Signifikanz besitzen. Üblicherweise wird der Wichtungsfaktor für jede Observation auf 1 gesetzt. Für den Fehler  $\varepsilon$  der Datenpunkte werden u. a. folgende Annahmen getroffen: Das Mittel des Fehlers sei Null und die Fehler zweier Datenpunkte seien unabhängig.

Konzentrationsverläufe sollen bestimmt bzw. angepasst werden. Um zu verhindern, dass bei der Berechnung der Residuen der Fokus zu sehr auf den kleinen Messwerten liegt, deren relativer Fehler gerade bei massenspektrometrischer Analyse überproportional ansteigt, kann in den Messdatenfiles ein so genannter  $scale_i$  vorgegeben werden. In dieser Arbeit wurde für alle Komponenten ein einheitlicher Wert von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  gewählt; das entspricht einem Volumenanteil von ca. 0,15 % ( $\text{L L}^{-1}$ ). Sobald der Messwert  $c_{i,m}^{\text{exp}} < scale_i$  ist, wird er durch  $scale_i$  ersetzt. Das Residuum, das von PRESTO<sup>®</sup> nach jeder Parameterschätzung als mittlere Abweichung vom Messwert ausgegeben wird, ist somit:

$$r_{rel} = \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,j} \left( \frac{c_{i,m}^{exp} - c_{i,m}^{est}}{scale_i} \right)^2} \quad 7-20$$

Dieses Residuum definiert die Zielfunktion, die es durch Variation der verschiedenen Parameter zu minimieren gilt. Abb. 7-11 zeigt die Vorgehensweise zur Minimierung des Residuums. Kernstück ist die Minimierungsroutine. Die verschiedenen Methoden, das Minimum zu finden, sind alle iterativ und beginnen mit einem gegebenen Startpunkt, dem ‚initial guess‘. Bei diesem Startpunkt handelt es sich um einen Vektor, der die Startwerte der Parameter enthält, die geschätzt werden sollen. Die Prozedur generiert eine Reihe von Punkten, die zu einem Punkt hin konvergieren, an dem das Residuum sein Minimum hat. In der Praxis wird ein Abbruchkriterium benötigt, das anzeigt, an welchem Punkt das System konvergiert. Die Konvergenzkriterien, wie z. B. die Änderung des Parametervektors oder des Residuums, nehmen alle an, dass die Änderung der jeweiligen Größe kleiner sein soll als eine vorgegebene Toleranz. Die Minimierungsmethoden lassen sich in zwei Kategorien – direkte und indirekte Suchmethoden – unterteilen. Im Gegensatz zu den direkten Methoden (z. B. Simplex-Methode), auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird, verwenden indirekte Methoden Informationen aus den Ableitungen des SSR, um das Minimum der Zielfunktion zu finden. Diese Klasse lässt sich wiederum in zwei Unterkategorien unterteilen. Methoden, wie z. B. die Methode des steilsten Abstiegs (steepest descent), verwenden die erste Ableitung. Sie sind uneffizient nahe dem Minimum. Dagegen verwendet z. B. die Newton-Methode die zweite Ableitung der SSR, die durch die Hesse-Matrix ( $H = J^T J$ , mit  $J^T$  = transponierte Jacobi-Matrix) gegeben ist. Diese Methode ist nur nahe dem Minimum effizient. Levenberg und Marquardt entwickelten eine Methode zur Bestimmung der Suchrichtung, die ein gewichtetes Mittel der Richtung des steilsten Abstiegs und der Newton-Richtung darstellt.[Fai1994] Das Gewicht ist in Richtung der Sattelpunktmethode verzerrt, bis Konvergenz bestimmt wird, dann verschiebt sich das Gewicht in Richtung des schneller konvergierenden Newtonschen Verfahrens.



**Abb. 7-11:** Fließschema der Minimierungsprozedur.[Lin1997]

Zusammengefasst minimiert der Parameterschätzer in PRESTO<sup>®</sup> das Residuum über die Definition einer Least-Squares-Zielfunktion und einen gedämpften Gauss-Newton-Fit-Algorithmus, der nach einer geeigneten Richtung und Schrittweite sucht, um zu einem niedrigeren Wert des Residuums zu gelangen.[Wul2005] Dabei geht der Parameterschätzer von einem groben Gitter aus und interpoliert zwischen den Knoten mit einem Polynom  $n$ -ter Ordnung. Geprüft wird, ob ein feineres Gitter oder ein Polynom anderer Ordnung zum besseren Ergebnis führen. Dieser fehlerbasierte Algorithmus basiert auf den diskreten und kontinuierlichen Galerkin-h-p-Methoden. [Wul2001, Wul2005b] Einer der implementierten Fit-Algorithmen ist darüber hinaus in der Lage voneinander abhängige Parameter selbständig zu entkoppeln, indem essentielle Richtungen bestimmt und die nicht-essentiellen vernachlässigt werden. Auf diese Weise wird für ein überbestimmtes System eine – wenn auch nicht eindeutige – Lösung gefunden.

Für die Interpretation einer Parameterschätzung ist es nicht ausreichend, nur nach dem kleinsten Residuum zu suchen. Darüber hinaus müssen die Verlässlichkeit und Präzision der Schätzung bewertet werden. Ein Parameter ist fehlbestimmt, wenn sein geschätzter Wert durch eine scheinbar kleine Änderung in den experimentellen Daten stark beeinflusst wird. Dieser Umstand ist charakterisiert durch eine Schätzung mit einer großen Varianz. Eine hilfreiche Größe hierfür ist die Kovarianz-Matrix, mit der die Konfidenzregionen und -intervalle bestimmt werden können. Diese Matrix enthält die Kovarianz der geschätzten Parameter in Abhängigkeit voneinander und ist an anderer Stelle näher beschrieben. [Lin1997, Wul2005] In PRESTO<sup>®</sup> werden neben dem Residuum u. a. folgende Kenngrößen zur Evaluierung einer Parameterschätzung ausgegeben:

- Determinante (der Fischer-Matrix): Je kleiner die Determinante, desto besser sind die gewählten Messwerte geeignet, um die Koeffizienten anzupassen.
- Kondition: Die Kondition ist mathematisch das Verhältnis des größten Eigenwerts der Fischermatrix zum kleinsten. Das Optimum liegt bei eins. Große Werte (> 100) zeigen eine willkürliche Unempfindlichkeit eines der geschätzten Parameter an.
- Konfidenzintervall: Das Konfidenzintervall ist ein Maß für den Einfluss der Änderung eines Parameters auf die Zielfunktion. Ein kleines Intervall signalisiert eine hohe Empfindlichkeit des Modells auf die Änderung des Parameters. Im Falle eines großen Konfidenzintervalls kann der Parameter weit streuen, ohne einen Effekt auf die Zielfunktion auszuüben.

#### **7.4.2 Das PDE-Modell in PRESTO<sup>®</sup>**

Das PDE-Modell in PRESTO<sup>®</sup> beinhaltet das Verweilzeitverhalten in Rohrleitungen und Reaktor, den Konzentrationssprung von Sauerstoff und die diversen chemischen Reaktionen. Dafür wurden in PRESTO<sup>®</sup> zwei Reaktoren (R0 und R1) in Reihe geschaltet. Das Verweilzeitverhalten der Rohrleitungen wird durch einen Konvektions- und Dispersionsterm in R0 simuliert. R1 simuliert die eigentliche Katalysatorschüttung. Alle gasförmigen Komponenten (16O<sub>2</sub>, 18O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Acr, 18Acr, Acs, 1618Acs, 18Acs) haben einen Dispersions- und einen Konvektionsterm. Die Katalysatorspezies

(MOX, MOXO, 18MOXO, Bulk, Bulk-O, Bulk-18O) nicht, d. h. ihre Verweilzeit im Reaktor ist unbegrenzt.

Die Gesamtdauer des Experiments beträgt 1200 s. Der sprunghafte Tausch (Dirac-Funktion) von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  erfolgt nach 600 s und wird durch eine Gaussfunktion am Eingang des Leitungssystems (R0) approximiert. Dafür wird je eine Randbedingung vom Typ Danckwerts für die Sauerstoffkonzentrationen am Eingang als Funktion der Zeit aufgestellt (kein fester Wert). Die Implementierung in PRESTO<sup>®</sup> erfolgt in Form von sogenannten Interpreterfunktionen. Für  $^{16}\text{O}_2$  lautet die entsprechende Danckwerts-Randbedingung „springen16Od.fun“:

```
w = getkp("w_v")
D = getkp("Dax_v")
beta = -w/D
result1 = beta
result2 = eval("Sprung16O2", acttime(), 0)
```

Diese ruft wiederum die Interpreterfunktion „Sprung16O2“ auf, die in einer Bibliothek eingetragen ist:

```
// arg1 und damit x ist die aktuelle Zeit in der Simulation
x = arg1
pos = 600
sigma = 0.2
result1 = 1
//
if (x > pos)
result1 = eval("Gauss", pos-x, sigma)
//
result1 = result1 * getkp("c0_16O2"),
```

Diese greift ihrerseits auf die Interpreterfunktion “Gauss” zu:

```
x = arg1
sigma = arg2
mean = 0
result1 = exp(-0.5*(x-mean)^2/sigma^2)
```

Die weiteren Eingabedaten für das Modell im ASCII Code sind im Folgenden verkürzt dargestellt:

```
SSITKA_h4-05s_35_05_345

Endzeit 1200.00
Genauigkeit 2.0000e-02
```

Reaktoren 2

R0

R1

Koeffizienten

k\_co2 1.535e+00

k\_co 1.230e+00

k\_reox 1.076e+02

k\_tausch\_Acr 4.347e+01

k\_tausch\_Acs 1.235e+01

k\_Acs 2.396e+01

k\_bulk 1.768e-02

Dax 2.000e-05

Dax\_v 4.500e-04

w 8.444e-02

w\_v 5.600e-02

k\_neumann 0.000e+00

c0\_16O2 2.002e-03

c0\_18O2 0.000e+00

c0\_Acr 9.623e-04

c0\_A 0.000e+00

Konzentrationsprofile 18

Reaktionsschritte 67

PDE:FluxL(16O2v,,springen16Od.fun,(-w/D)v,0)

PDE:FluxL(18O2v,,springen18Od.fun,(-w/D)v,0)

16O2v(x) + (x) ---> (x) , w\_v , PDE:Konvektion

18O2v(x) + (x) ---> (x) , w\_v , PDE:Konvektion

d/dt 16O2v(x,t) = Dax\_v \* d^2/dx^2 16O2v(x,t)

d/dt 18O2v(x,t) = Dax\_v \* d^2/dx^2 18O2v(x,t)

d^2/dx^2 16O2v(xMax,t) = k\_neumann

d^2/dx^2 18O2v(xMax,t) = k\_neumann

PDE:Verbindung(16O2,16O2v,1)

PDE:Verbindung(18O2,18O2v,1)

PDE:FluxL(CO2,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(CO,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(H2O,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(ACS,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(18ACS,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(1618ACS,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

PDE:FluxL(Acr,,flux\_acr.fun,(-w/D),c0\_Acr)

PDE:FluxL(18Acr,,flux\_a.fun,(-w/D),c0\_A)

MOX(x)+0.516O2(x)^1<-->MOXO(x), k\_ox, 0

MOX(x)+0.518O2(x)^1<-->18MOXO(x), k\_ox, 0

MOXO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-O(x)+MOX(x), k\_bulk, k\_bulk

18MOXO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-18O(x)+MOX(x), k\_bulk, k\_bulk

MOXO(x)+Acr(x)<-->MOX(x)+Acs(x), k\_red, 0

18MOXO(x)+Acr(x)<-->MOX(x)+1618Acs(x), k\_red, 0

MOXO(x)+18Acr(x)<-->MOX(x)+1618Acs(x), k\_red, 0

18MOXO(x)+18Acr(x)<-->MOX(x)+18Acs(x), k\_red, 0

18MOXO(x)+Acr(x)<-->MOXO(x)+18Acr(x), k\_tausch, k\_tausch

18MOXO(x)+1618Acs(x)<-->MOXO(x)+18Acs(x), k\_tausch\_Acs, k\_tausch\_Acs

MOXO(x)+1618Acs(x)<-->18MOXO(x)+Acs(x), k\_tausch\_Acs, k\_tausch\_Acs

7MOXO(x)^1+Acr(x)<-->3CO2(x)^1+2H2O(x)^1+7MOX(x)^1, k\_co2, 0

7MOXO(x)^1+18Acr(x)<-->3CO2(x)^1+2H2O(x)^1+7MOX(x)^1, k\_co2, 0

718MOXO(x)^1+Acr(x)<-->3CO2(x)^1+2H2O(x)^1+7MOX(x)^1, k\_co2, 0

718MOXO(x)^1+18Acr(x)<-->3CO2(x)^1+2H2O(x)^1+7MOX(x)^1, k\_co2, 0

4MOXO(x)^1+Acr(x)<-->3CO(x)^1+2H2O(x)^1+4MOX(x)^1, k\_co, 0

4MOXO(x)^1+18Acr(x)<-->3CO(x)^1+2H2O(x)^1+4MOX(x)^1, k\_co, 0

418MOXO(x)^1+Acr(x)<-->3CO(x)^1+2H2O(x)^1+4MOX(x)^1, k\_co, 0

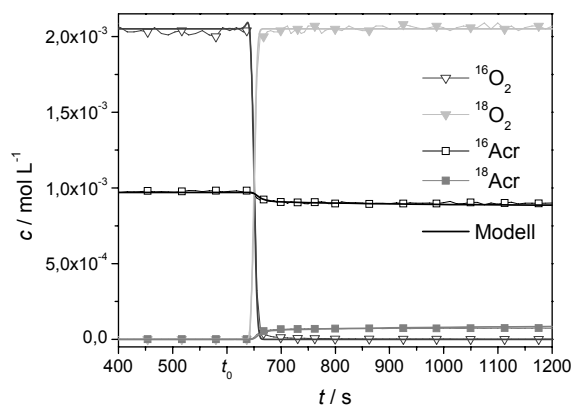
```

418MOXO(x)^1+18Acr(x)<-->3CO(x)^1+2H2O(x)^1+4MOX(x)^1,  k_co,  0
d/dt Acr(x,t) = Dax * d^2/dx^2 Acr(x,t)
d/dt 18Acr(x,t) = Dax * d^2/dx^2 18Acr(x,t)
d/dt Acs(x,t) = Dax * d^2/dx^2 Acs(x,t)
d/dt 18Acs(x,t) = Dax * d^2/dx^2 18Acs(x,t)
d/dt 1618Acs(x,t) = Dax * d^2/dx^2 1618Acs(x,t)
d/dt H2O(x,t) = Dax * d^2/dx^2 H2O(x,t)
d/dt CO2(x,t) = Dax * d^2/dx^2 CO2(x,t)
d/dt CO(x,t) = Dax * d^2/dx^2 CO(x,t)
d/dt 16O2(x,t) = Dax * d^2/dx^2 16O2(x,t)
d/dt 18O2(x,t) = Dax * d^2/dx^2 18O2(x,t)
d^2/dx^2 Acr(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 18Acr(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx Acs(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx 18Acs(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx 1618Acs(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx H2O(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx CO2(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx CO(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx 16O2(xMax,t) = k_neumann
d^2/dx^2 /dx 18O2(xMax,t) = k_neumann
Acr(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
18Acr(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
Acs(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
18Acs(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
1618Acs(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
H2O(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
CO2(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
CO(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
16O2(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion
18O2(x) + (x) ---> (x),  w,  PDE:Konvektion

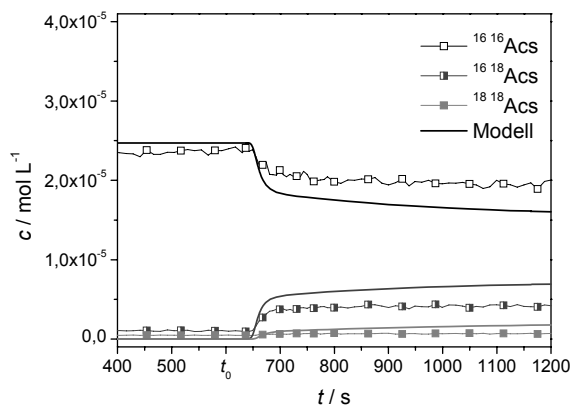
```



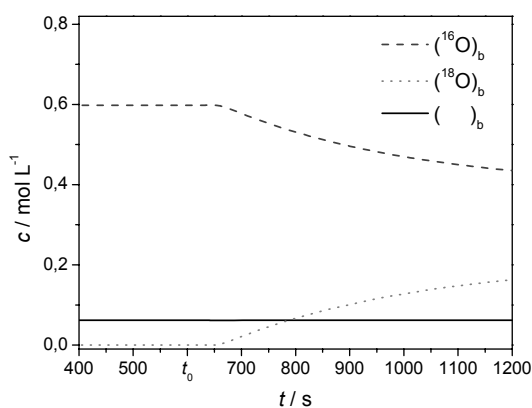
### 7.4.3 Ergebnisse der Modellierung



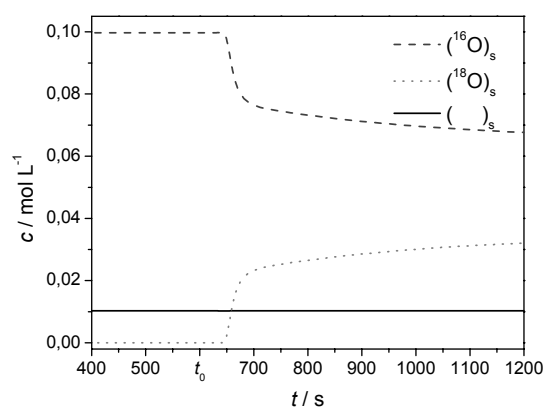
a) Sauerstoff, Acrolein



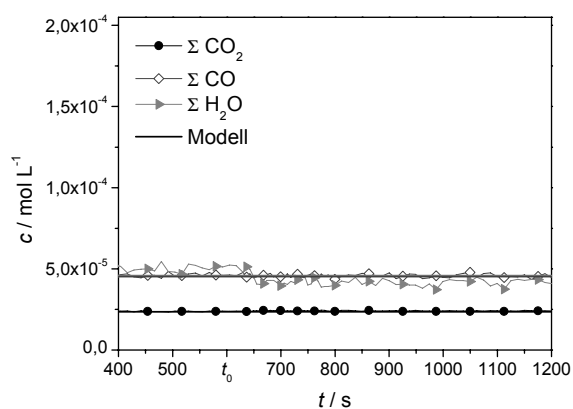
b) Acrylsäure



c) Bultsauerstoff

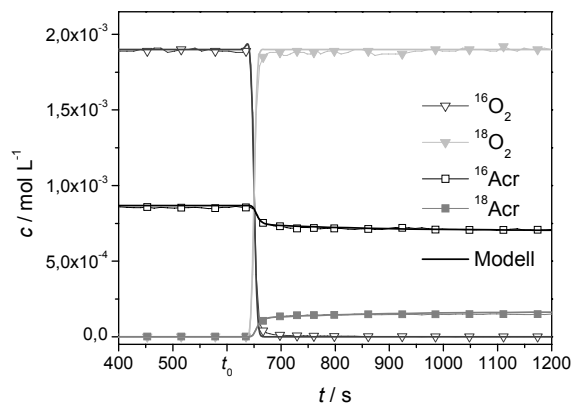


d) Oberflächensauerstoff

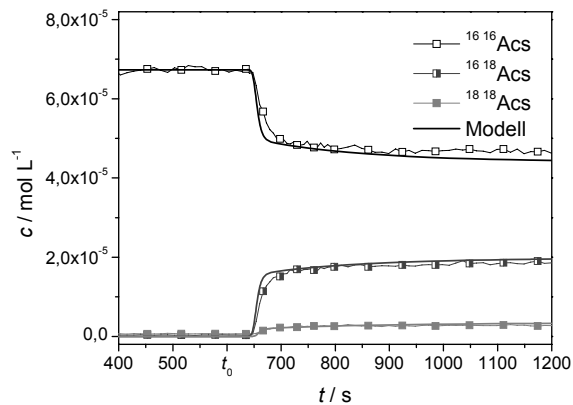


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

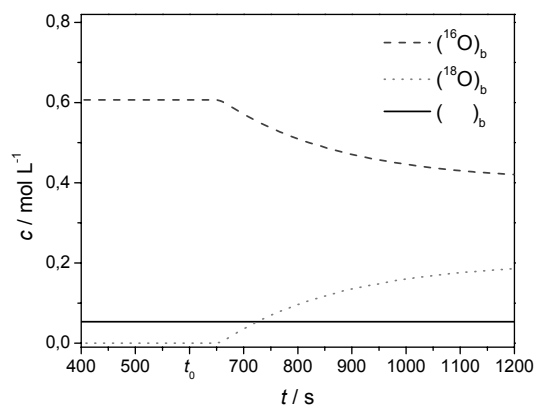
**Abb. 7-12:** Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ ,  $T = 315^\circ\text{C}$ .



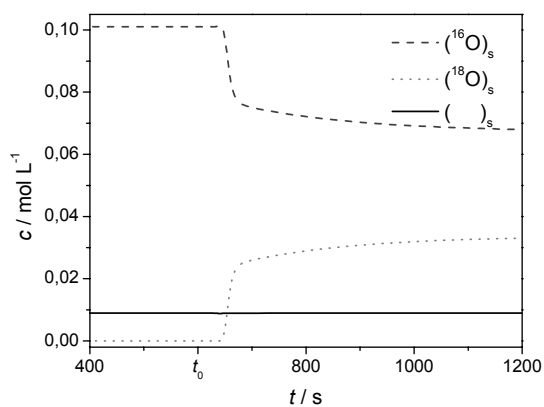
a) Sauerstoff, Acrolein



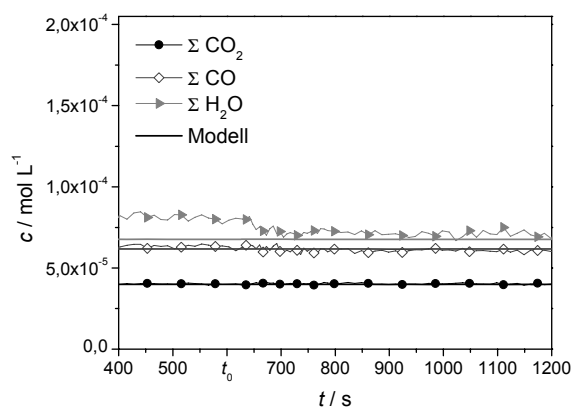
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

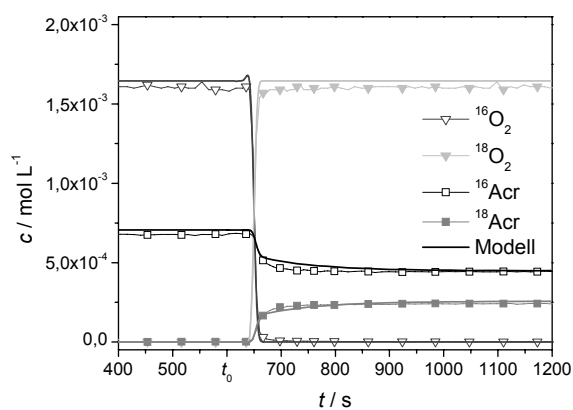


d) Oberflächensauerstoff

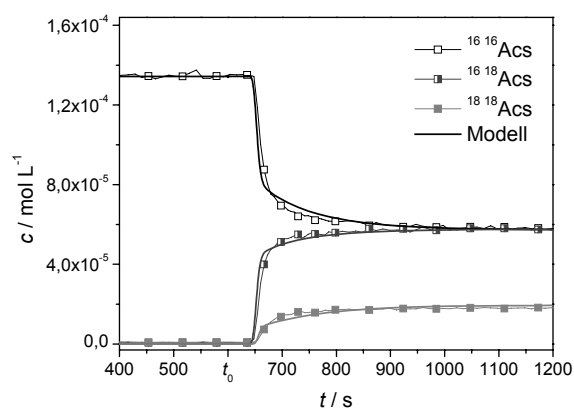


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

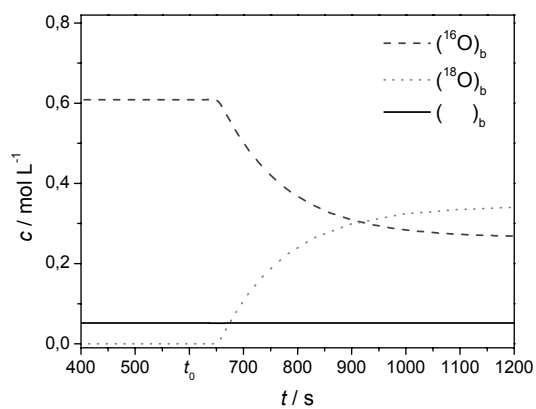
Abb. 7-13: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ .



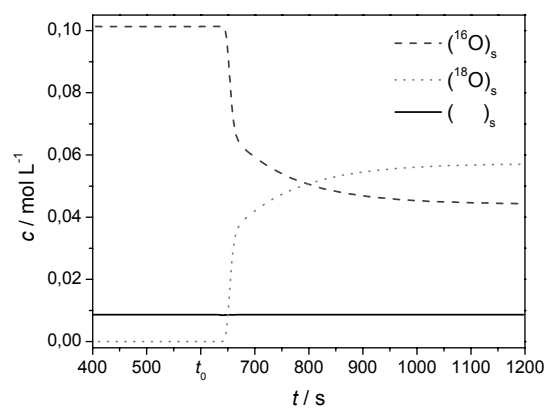
a) Sauerstoff, Acrolein



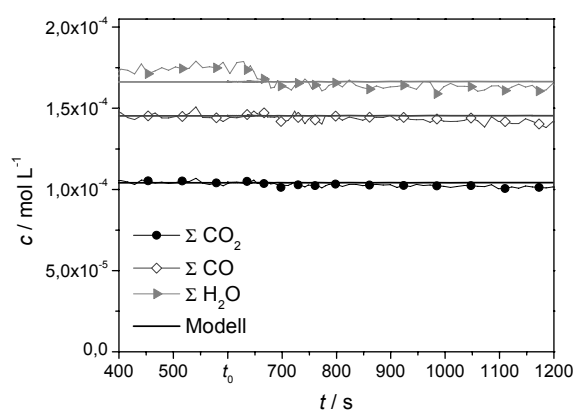
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

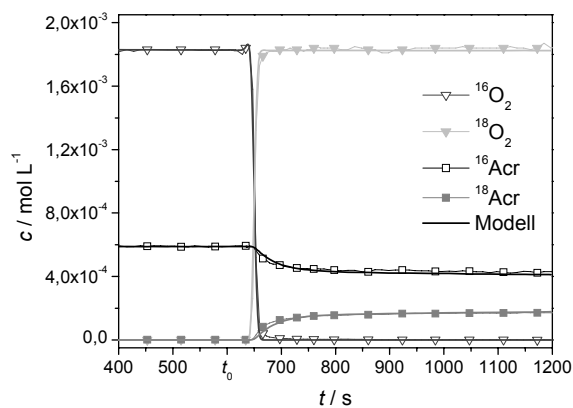


d) Oberflächensauerstoff

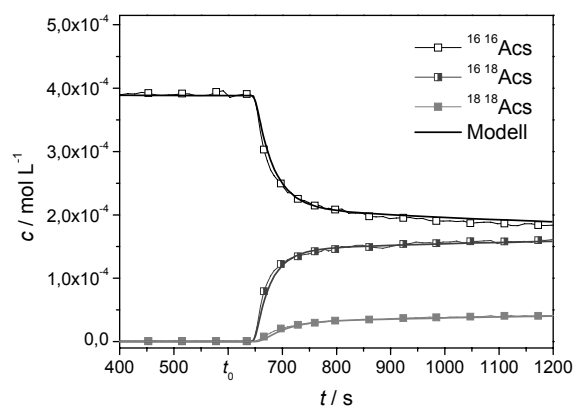


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

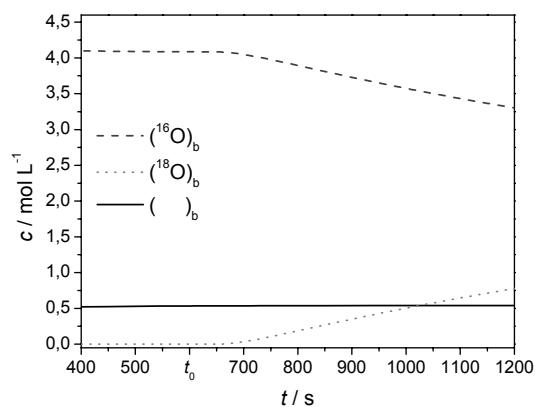
**Abb. 7-14:** Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_{18}$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$ .



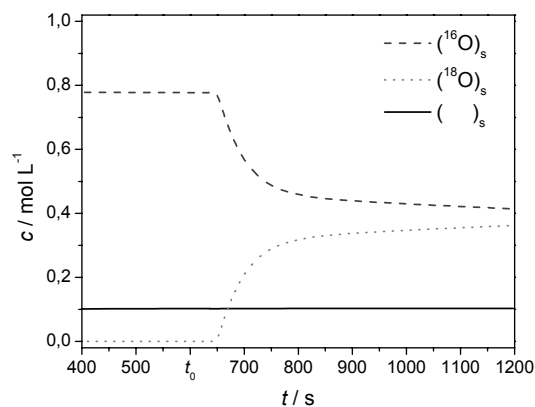
a) Sauerstoff, Acrolein



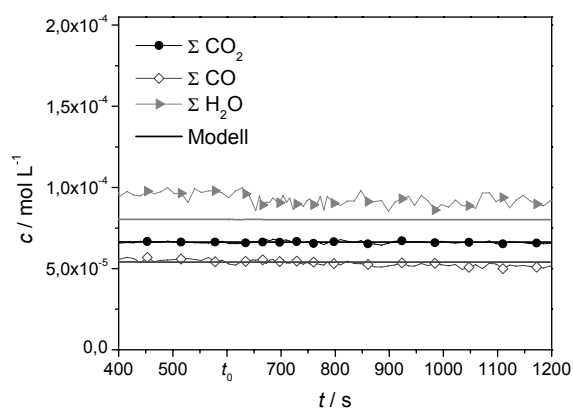
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

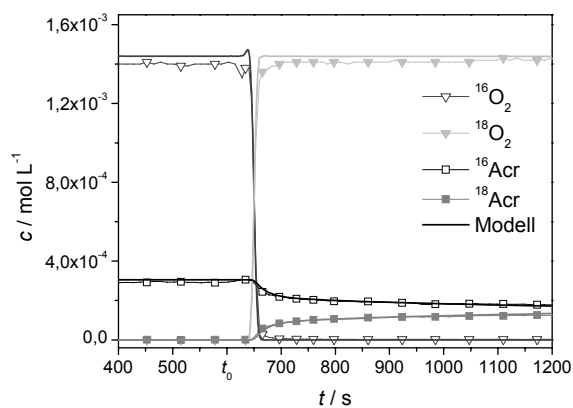


d) Oberflächensauerstoff

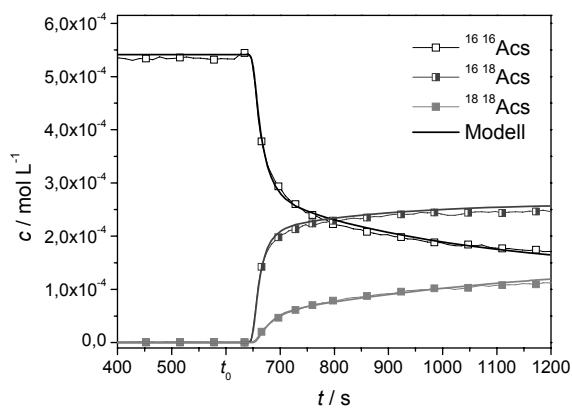


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

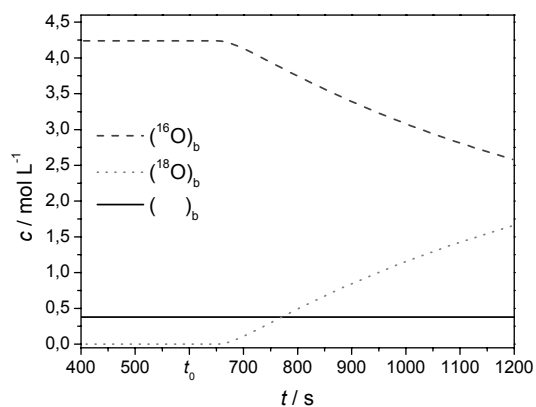
Abb. 7-15: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $T = 315^\circ\text{C}$ .



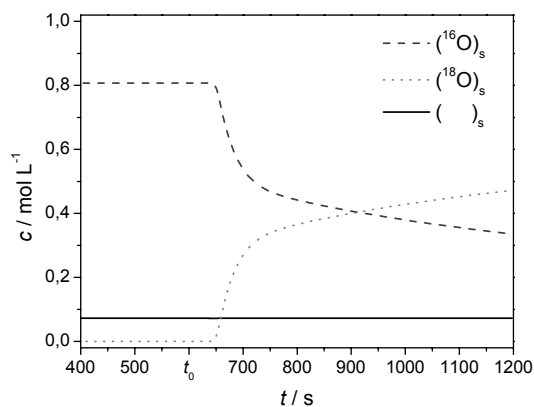
a) Sauerstoff, Acrolein



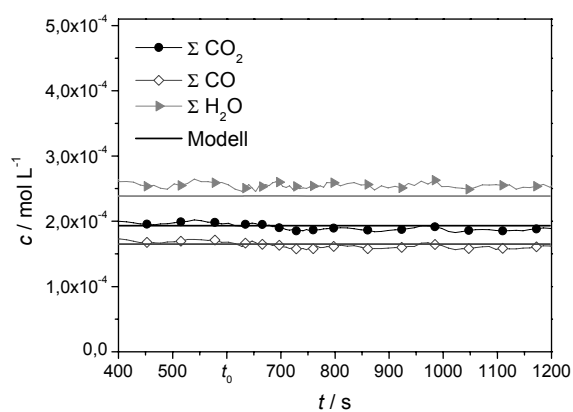
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

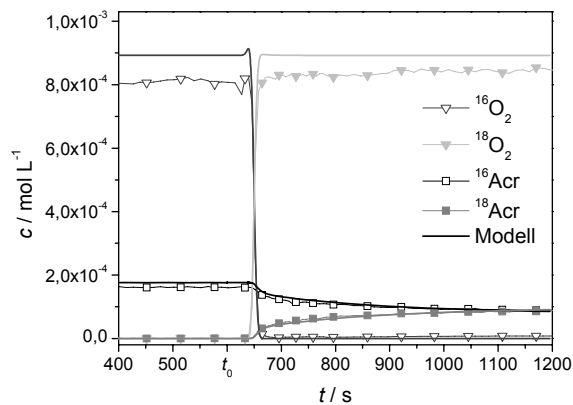


d) Oberflächensauerstoff

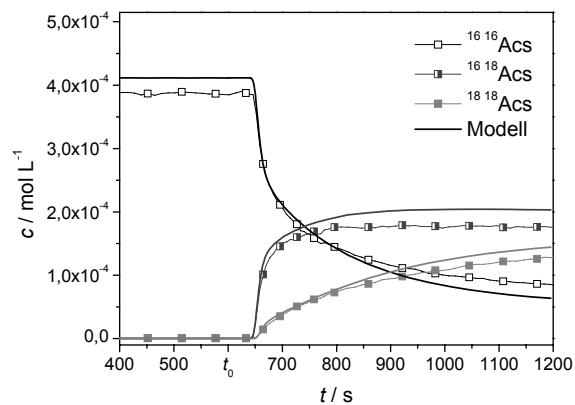


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

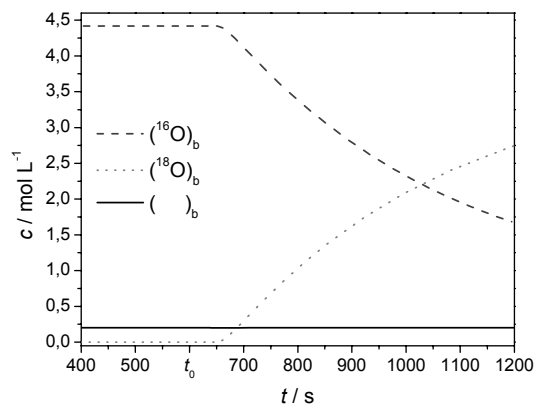
Abb. 7-16: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $T = 345^\circ\text{C}$ .



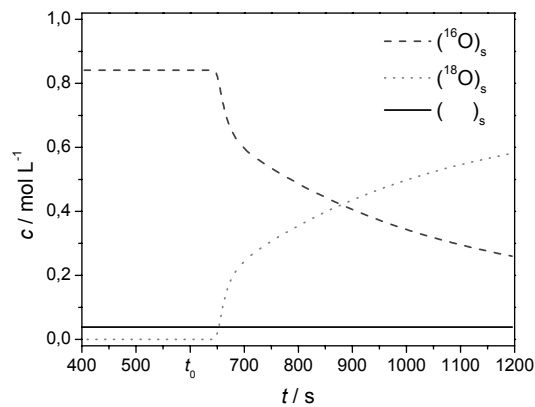
a) Sauerstoff, Acrolein



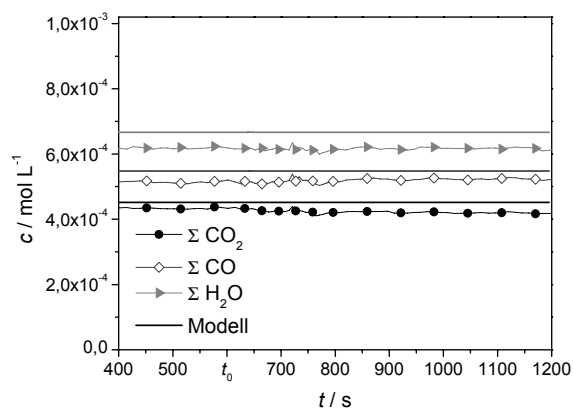
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

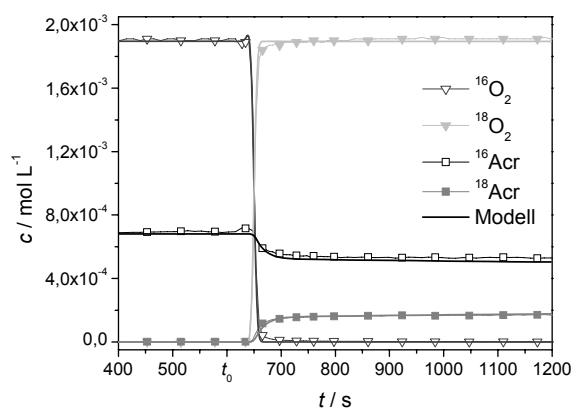


d) Oberflächensauerstoff

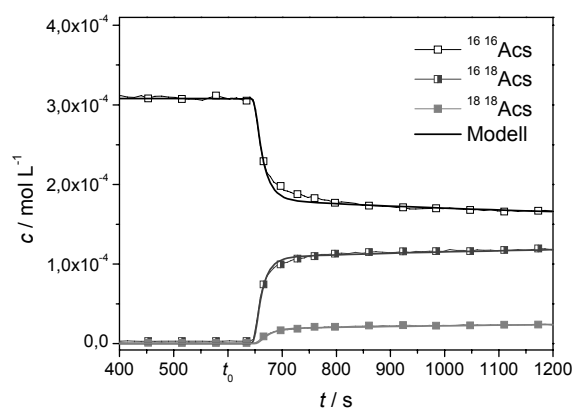


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

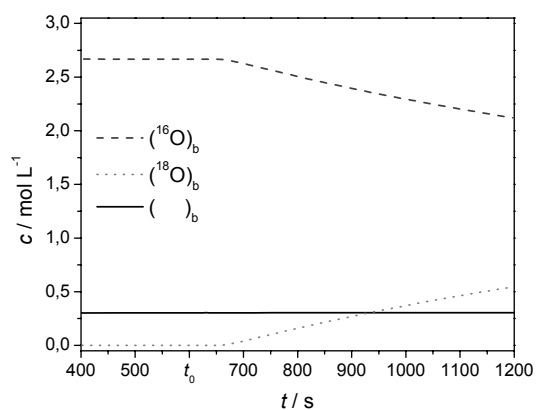
Abb. 7-17: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$ .



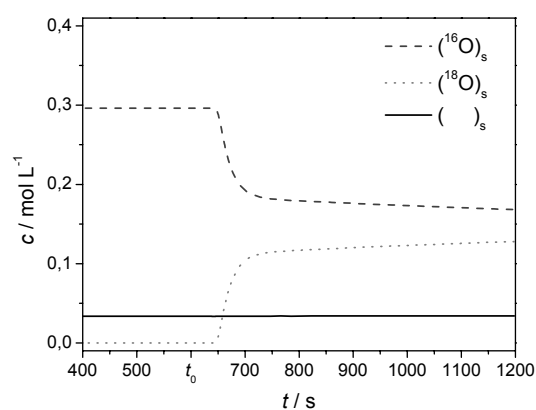
a) Sauerstoff, Acrolein



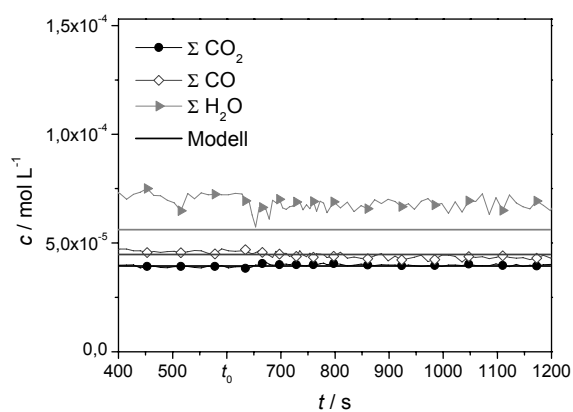
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff

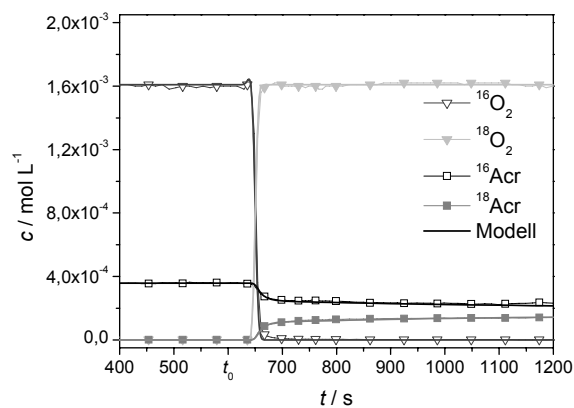


d) Oberflächensauerstoff

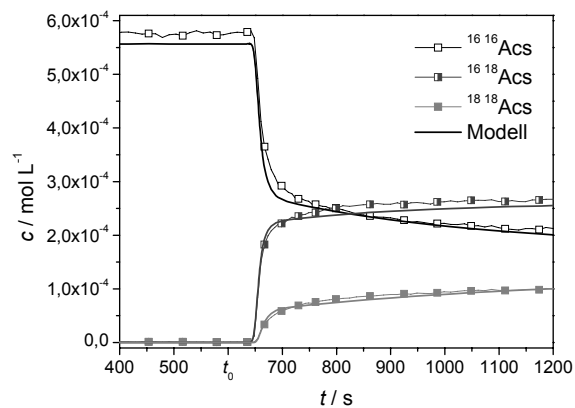


e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

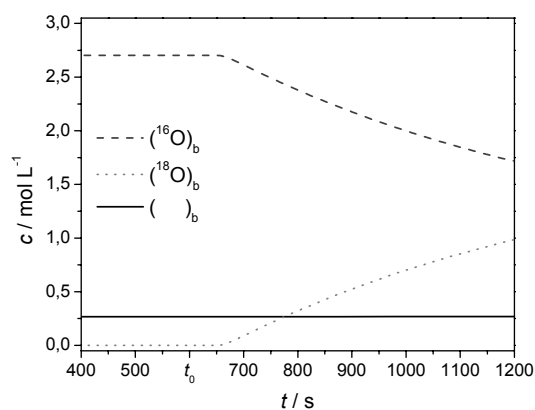
Abb. 7-18: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$ ,  $T = 315^\circ\text{C}$ .



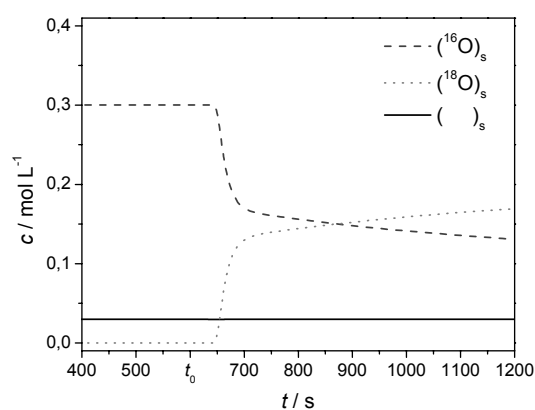
a) Sauerstoff, Acrolein



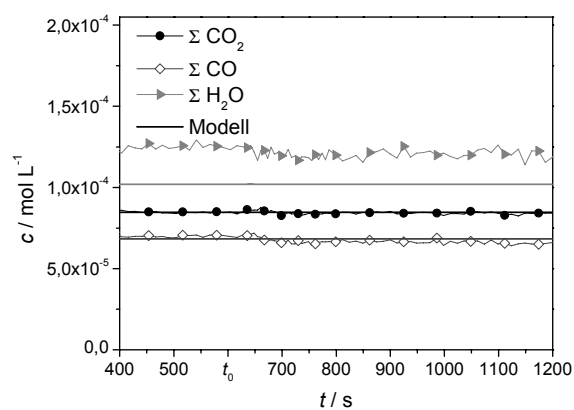
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff



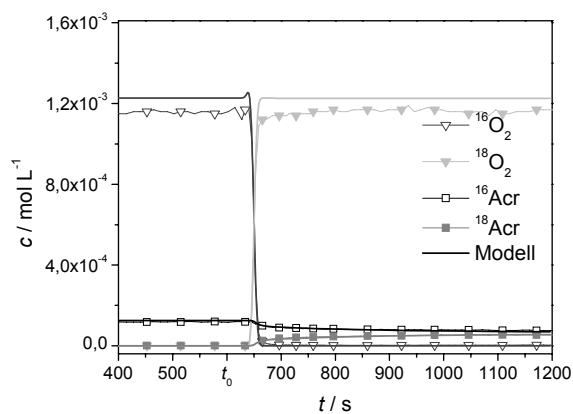
d) Oberflächensauerstoff



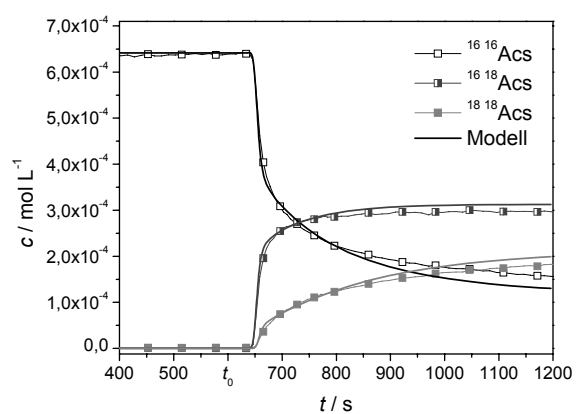
e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

Abb. 7-19: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ ,  $T = 345\text{ °C}$ .

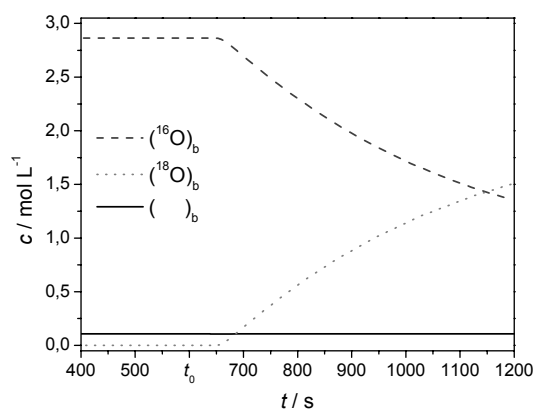




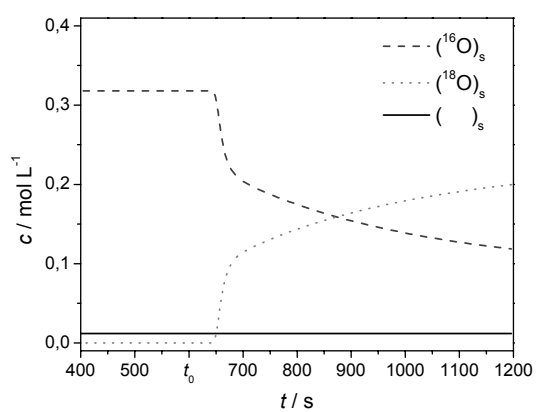
a) Sauerstoff, Acrolein



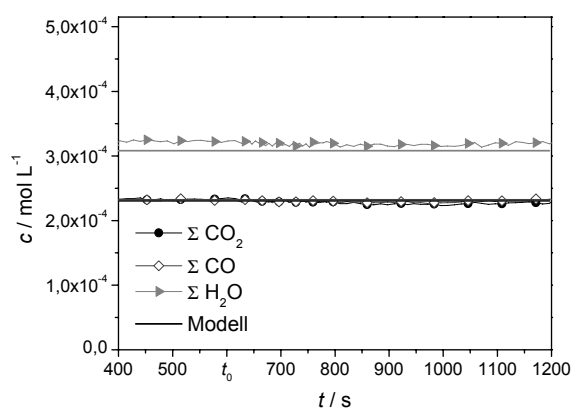
b) Acrylsäure



c) Bulksauerstoff



d) Oberflächensauerstoff



e) Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser

Abb. 7-20: Modellierungsergebnisse der SSITKA an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$ .

**Tab. 7-2:** Ergebnisse der Modellierungen. Parameter mit Konfidenzintervallen, Residuen, Determinanten und Kondition für die jeweils optimale Konzentration an Katalysatorsauerstoff. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>**  
 $c(\text{O})_{\text{b}} = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ,  
 $c(\text{O})_{\text{s}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$   
 $T = 315 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	1,0	0,03
k(CO)	1,9	0,05
k(reox)	82,7	16,81
k(tausch_Acr)	44,4	3,40
k(tausch_Acs)	285,0	131,20
k(Acs)	3,2	0,10
k(bulk)	0,4	0,13
Residuum	0,075	
Determinante	4,5	
Kondition	49,5	

**Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>**  
 $c(\text{O})_{\text{b}} = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  
 $c(\text{O})_{\text{s}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$   
 $T = 315 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	0,4	0,01
k(CO)	0,4	0,01
k(reox)	45,6	10,65
k(tausch_Acr)	38,5	3,09
k(tausch_Acs)	10,2	1,51
k(Acs)	7,3	0,19
k(bulk)	0,01	0,003
Residuum	0,072	
Determinante	344,5	
Kondition	16,0	

$T = 330 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	1,3	0,03
k(CO)	2,3	0,05
k(reox)	109,4	41,18
k(tausch_Acr)	99,8	8,78
k(tausch_Acs)	151,2	35,57
k(Acs)	5,8	0,13
k(bulk)	0,5	0,33
Residuum	0,067	
Determinante	11,0	
Kondition	21,3	

$T = 330 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	0,8	0,02
k(CO)	0,7	0,02
k(reox)	65,8	9,48
k(tausch_Acr)	47,7	3,57
k(tausch_Acs)	12,0	1,79
k(Acs)	14,0	0,30
k(bulk)	0,02	0,002
Residuum	0,064	
Determinante	62,4	
Kondition	13,4	

$T = 345 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	1,9	0,04
k(CO)	3,0	0,06
k(reox)	183,0	35,51
k(tausch_Acr)	159,2	13,51
k(tausch_Acs)	80,8	89,49
k(Acs)	9,8	0,20
k(bulk)	0,7	0,18
Residuum	0,063	
Determinante	8,9	
Kondition	30,6	

$T = 345 \text{ °C}$

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	1,5	0,03
k(CO)	1,3	0,02
k(reox)	107,6	10,43
k(tausch_Acr)	43,5	2,31
k(tausch_Acs)	13,4	1,10
k(Acs)	24,0	0,38
k(bulk)	0,02	0,001
Residuum	0,056	
Determinante	763,5	
Kondition	10,6	

**$T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	3,3	0,06
k(CO)	4,7	0,08
k(reox)	235,8	27,23
k(tausch_Acr)	180,8	10,93
k(tausch_Acs)	69,7	14,12
k(Acs)	16,0	0,27
k(bulk)	0,9	0,10
Residuum	0,054	
Determinante	29,1	
Kondition	23,8	

 **$T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	3,5	0,06
k(CO)	3,0	0,05
k(reox)	179,4	25,65
k(tausch_Acr)	41,0	1,60
k(tausch_Acs)	17,6	0,90
k(Acs)	36,2	0,54
k(bulk)	0,04	0,005
Residuum	0,048	
Determinante	721,6	
Kondition	20,1	

 **$T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	6,1	0,11
k(CO)	8,5	0,16
k(reox)	502,1	76,61
k(tausch_Acr)	201,1	10,39
k(tausch_Acs)	69,6	8,22
k(Acs)	23,5	0,41
k(bulk)	1,6	0,26
Residuum	0,058	
Determinante	75,0	
Kondition	17,2	

 **$T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	7,3	0,21
k(CO)	7,3	0,22
k(reox)	202,2	29,06
k(tausch_Acr)	43,1	2,32
k(tausch_Acs)	23,0	1,71
k(Acs)	45,4	1,20
k(bulk)	0,07	0,008
Residuum	0,071	
Determinante	1311,4	
Kondition	17,1	

**Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>** **$c(\text{O})_{\text{b}} = 4,2\text{ mol L}^{-1}$ ,** **$c(\text{O})_{\text{s}} = 0,8\text{ mol L}^{-1}$**  **$T = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	0,5	0,02
k(CO)	0,4	0,02
k(reox)	32,8	5,70
k(tausch_Acr)	21,8	1,76
k(tausch_Acs)	6,9	2,07
k(Acs)	8,5	0,35
k(bulk)	0,01	0,002
Residuum	0,070	
Determinante	146,4	
Kondition	13,4	

**Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>O<sub>x</sub>** **$c(\text{O})_{\text{b}} = 2,7\text{ mol L}^{-1}$ ,** **$c(\text{O})_{\text{s}} = 0,3\text{ mol L}^{-1}$**  **$T = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$** 

Parameter	Wert	Konfidenz-intervall
k(CO <sub>2</sub> )	0,7	0,02
k(CO)	0,6	0,02
k(reox)	71,8	12,89
k(tausch_Acr)	51,9	3,52
k(tausch_Acs)	14,8	2,69
k(Acs)	16,4	0,44
k(bulk)	0,04	0,008
Residuum	0,074	
Determinante	144,2	
Kondition	14,4	

**$T = 330\text{ °C}$** 

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	1,0	0,02
k(CO)	0,7	0,02
k(reox)	52,8	7,74
k(tausch_Acr)	24,6	1,94
k(tausch_Acs)	8,0	1,02
k(Acs)	12,6	0,30
k(bulk)	0,02	0,003
Residuum	0,063	
Determinante	252,4	
Kondition	13,5	

 **$T = 330\text{ °C}$** 

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	1,2	0,02
k(CO)	1,1	0,02
k(reox)	120,7	11,28
k(tausch_Acr)	60,5	3,92
k(tausch_Acs)	19,1	2,26
k(Acs)	28,8	0,51
k(bulk)	0,06	0,006
Residuum	0,066	
Determinante	397,1	
Kondition	10,0	

 **$T = 345\text{ °C}$** 

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	2,0	0,04
k(CO)	1,7	0,04
k(reox)	90,6	9,03
k(tausch_Acr)	25,7	1,23
k(tausch_Acs)	8,7	0,68
k(Acs)	17,1	0,34
k(bulk)	0,04	0,003
Residuum	0,054	
Determinante	447,2	
Kondition	13,6	

 **$T = 345\text{ °C}$** 

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	2,2	0,07
k(CO)	1,8	0,06
k(reox)	150,5	18,19
k(tausch_Acr)	67,7	3,80
k(tausch_Acs)	22,4	2,99
k(Acs)	44,1	1,38
k(bulk)	0,10	0,008
Residuum	0,064	
Determinante	329,0	
Kondition	12,1	

 **$T = 360\text{ °C}$** 

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	3,9	0,08
k(CO)	4,1	0,09
k(reox)	233,0	35,81
k(tausch_Acr)	23,5	1,26
k(tausch_Acs)	9,2	0,78
k(Acs)	17,5	0,32
k(bulk)	0,1	0,02
Residuum	0,071	
Determinante	660,7	
Kondition	15,7	

 **$T = 360\text{ °C}$** 

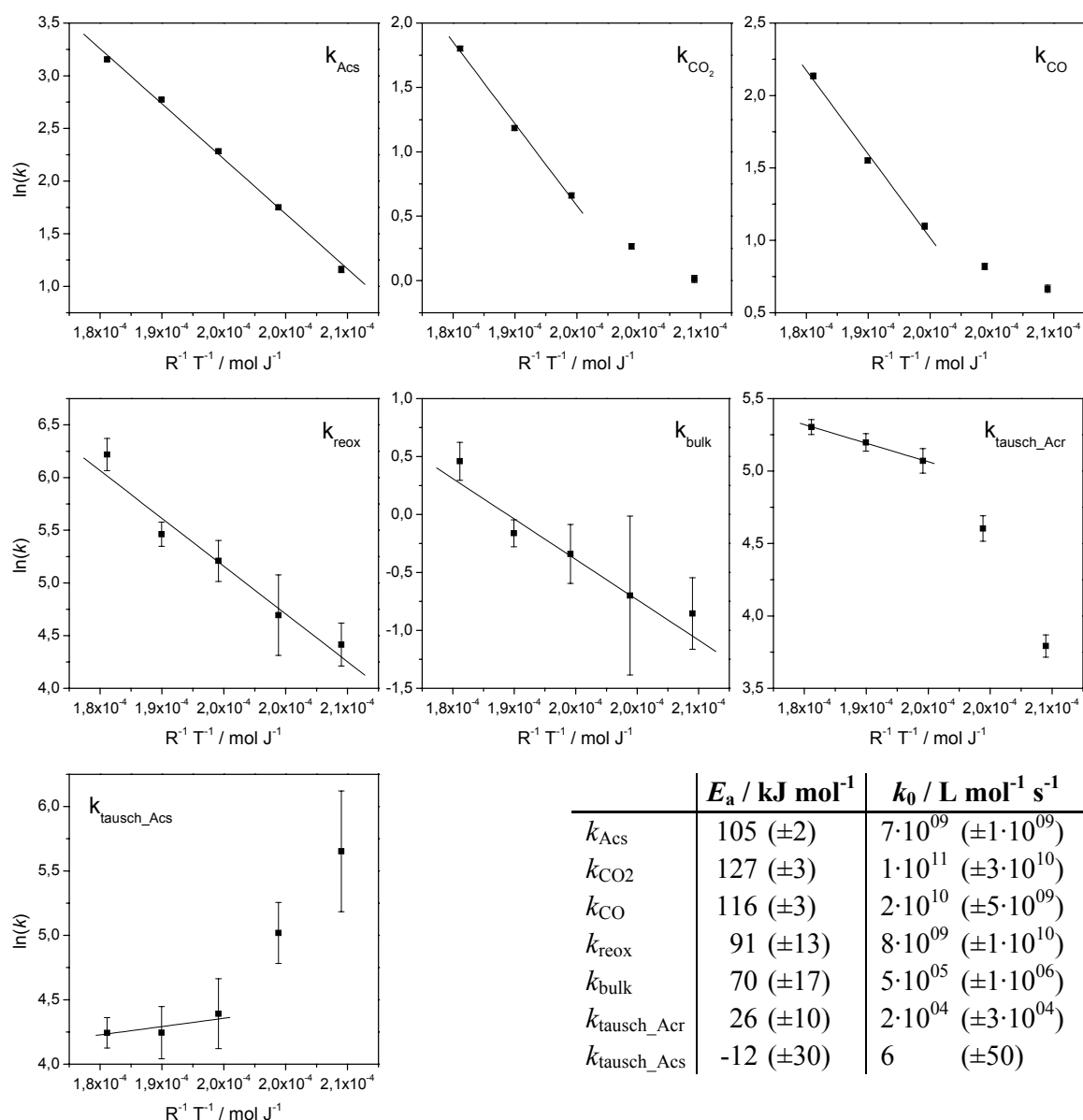
<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz-intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	5,2	0,12
k(CO)	4,6	0,11
k(reox)	229,9	31,63
k(tausch_Acr)	71,5	2,92
k(tausch_Acs)	29,2	1,95
k(Acs)	72,3	1,60
k(bulk)	0,1	0,02
Residuum	0,054	
Determinante	517,9	
Kondition	20,7	

**$T = 375\text{ °C}$** 

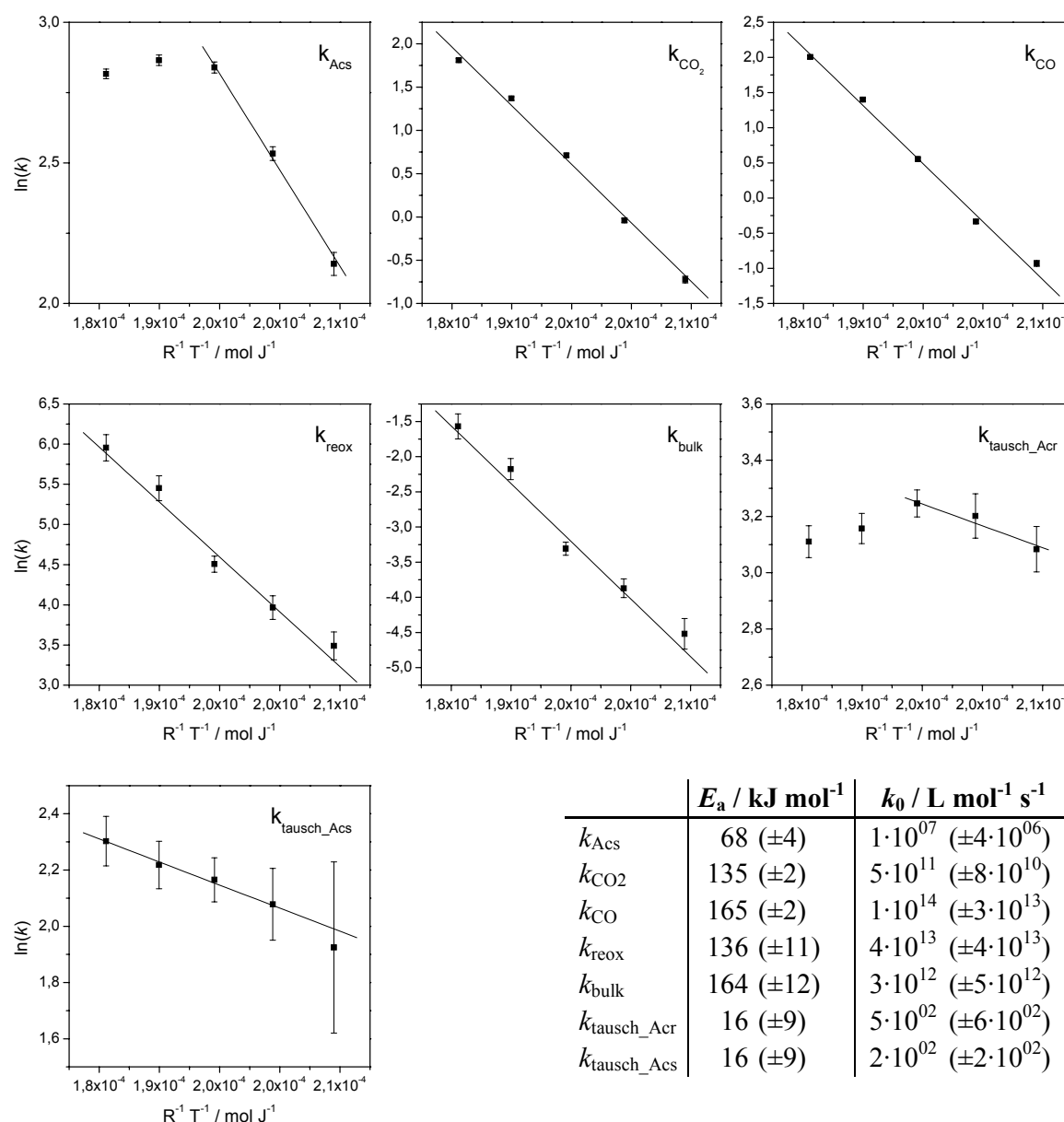
<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz- intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	6,1	0,13
k(CO)	7,4	0,16
k(reox)	385,8	62,79
k(tausch_Acr)	22,4	1,27
k(tausch_Acs)	10,0	0,88
k(Acs)	16,7	0,29
k(bulk)	0,2	0,04
Residuum	0,086	
Determinante	1234,7	
Kondition	13,4	

 **$T = 375\text{ °C}$** 

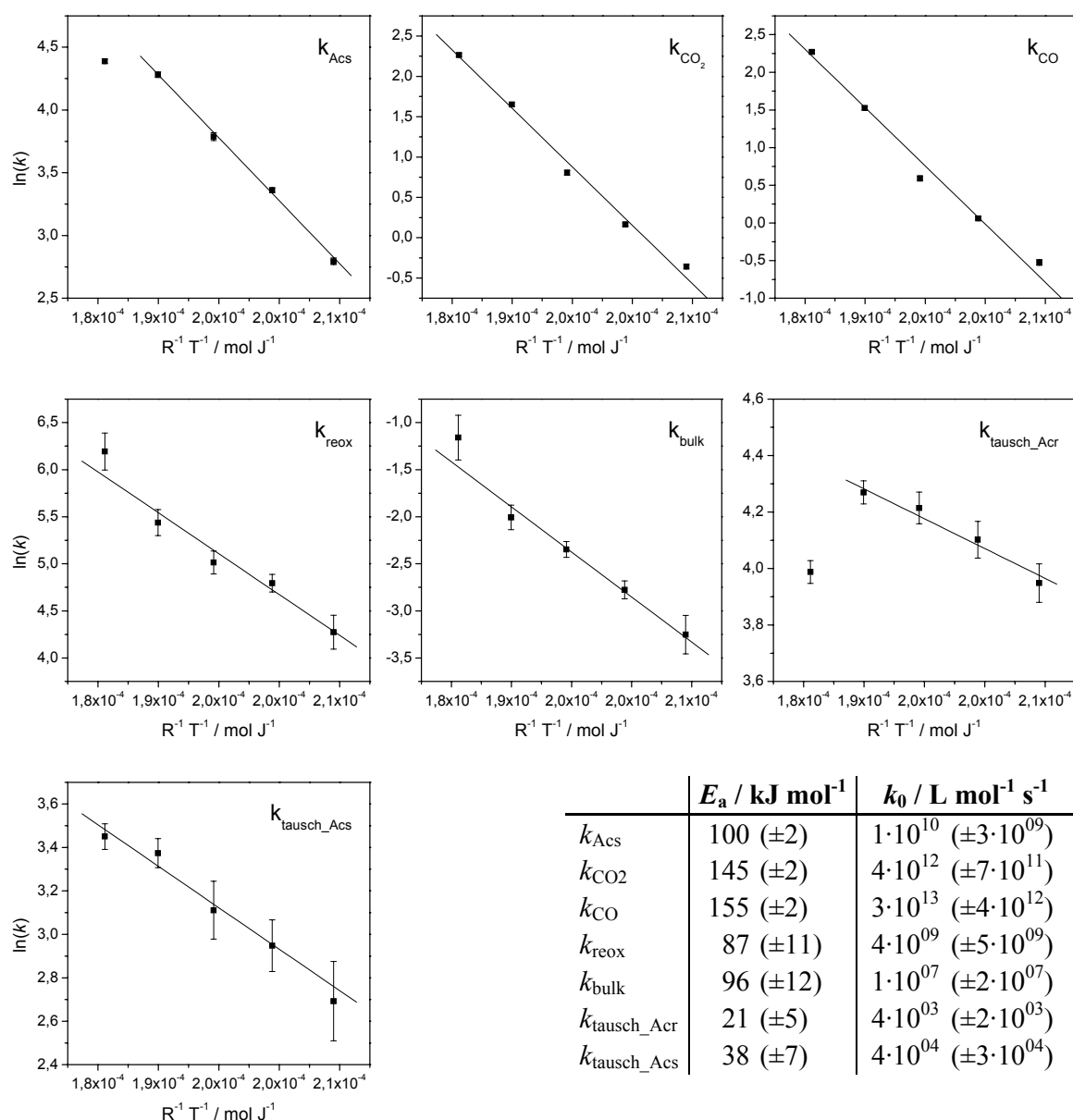
<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>	<b>Konfidenz- intervall</b>
k(CO <sub>2</sub> )	9,6	0,19
k(CO)	9,7	0,19
k(reox)	489,3	95,93
k(tausch_Acr)	53,9	2,16
k(tausch_Acs)	31,5	1,86
k(Acs)	80,5	1,28
k(bulk)	0,3	0,07
Residuum	0,061	
Determinante	845,1	
Kondition	25,2	



**Abb. 7-21:** Arrhenius-Aufragungen und kinetische Daten aus Modellierungsergebnissen für die Reaktionen an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{O}_x$ . Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Aktivität wurden bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien und Vorfaktoren für die Geschwindigkeitskonstanten von Totaloxidations- und Austauschreaktionen nur die Temperaturen oberhalb 330 °C berücksichtigt.



**Abb. 7-22:** Arrhenius-Auftragungen und kinetische Daten aus Modellierungsergebnissen für die Reaktionen an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ . Aufgrund der vergleichsweise hohen Aktivität wurden bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien und Vorfaktoren für die Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktionen nur die Temperaturen unterhalb 360 °C berücksichtigt.



**Abb. 7-23:** Arrhenius-Auftragungen und kinetische Daten aus Modellierungsergebnissen für die Reaktionen an  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ .



## Literatur

- Ada1964 C. R. Adams, T. J. Jennings *J. Catal.* **1964**, 3, 549.
- Ada2004 A. H. Adams, *Dissertation*, Shaker-Verlag, Aachen, **2004**.
- Agn1998 M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos *J. Catal.* **1998**, 175, 117.
- Alf1973 Z. B. Alfassi, D. M. Golden *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 319.
- And1993 T. V. Andrushkevich *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 213.
- And1997 T. V. Andrushkevich *Kinet. Catal.* **1997**, 38, 266.
- Bae1987 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der Technischen Chemie*, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- Baj1997 I.-G. Bajusz, D. J. Kwik, J. G. Goodwin, Jr. *Catal. Lett.* **1997**, 48, 151.
- Baj1997b I.-G. Bajusz, J. G. Goodwin, Jr. *J. Catal.* **1997**, 169, 157.
- Bal1995 M. W. Balakos, S. S. C. Chuan *J. Catal.* **1995**, 151, 253.
- Ben1976 C. O. Bennett, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1976**, 13, 121.
- Bet1996 M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley *Appl. Catal., A* **1996**, 145, 1.
- Bil1983 P. Biloen, *J. Mol. Catal.* **1983**, 21, 17.
- Bil1983b P. Biloen, J. N. Helle, F. G. A. van den Berg, W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **1983**, 81, 450.
- Boa2003 M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. *Catal. Today* **2003**, 77, 407.
- Boe1997 R. Böhling, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- Boe1999 R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 226.
- Boe2000 R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel in „*Studies in Surface Science and Catalysis*“ (A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro, Eds.), Vol. 130, Elsevier **2000**, 1739.
- Bor1964 G. K. Boreskov *Adv. Catal.* **1964**, 15, 285.
- Bor2001 E. Bordes *Top. Catal.* **2001**, 15, 131.
- Bou1995 M. Boudart *Chem. Rev.* **1995**, 95, 661.
- Bur1978 R. Burch *J. Chem. Soc.-Far. Trans. I* **1978**, 74, 2982.
- Bur1999 R. Burch, A. A. Shestov, J. A. Sullivan *J. Catal.* **1999**, 182, 497.
- Bur1999b R. Burch, J. A. Sullivan *J. Catal.* **1999**, 182, 489.
- Bur1999c R. Burch, A. A. Shestov, J. A. Sullivan *J. Catal.* **1999**, 186, 353.
- Bur1999d R. Burch, A. A. Shestov, J. A. Sullivan *J. Catal.* **1999**, 186, 362.

- Cha2003 K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar, G. V. Sagar, J. W. Niemantsverdriet *Appl. Catal., A* **2003**, 245, 303.
- Che1995 B. Chen, J. G. Goodwin Jr. *J. Catal.* **1995**, 154, 1.
- Cre1995 G. Creten, D. S. Lafyatis, G. Froment *J. Catal.* **1995**, 154, 151.
- Con2004 P. Concepcion, P. Botella, J. M. Lopez Nieto *Appl. Catal., A* **2004**, 278, 45.
- Cou1997 P. Courtine, E. Bordes *Appl. Catal., A* **1997**, 157, 45.
- Die1992 E. Dieterich, G. Sorescu, G. Eigenberger *Chem. Ing. Tech.* **1992**, 64, 136.
- Die2001 M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, 174, 169.
- Die2002 M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 812.
- Die2002b M. Dieterle, G. Mestl *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 822.
- Dij2001 H. A. J. van Dijk, J. H. B. J. Hoebink, J. C. Schouten *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1211.
- Doo1999 C. Doornkamp, M. Clement, V. Ponc J. *Catal.* **1999**, 182, 390.
- Dro2000 A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23, 319.
- Dro2002 A. Drochner, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2002**.
- Dro2005 A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel *Appl. Catal., A* **2005**, 289, 74.
- Eda1991 K. Eda *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 64.
- Efs1994 A. M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi, C. O. Bennett *J. Catal.* **1994**, 148, 239.
- Efs1995 A. M. Efstathiou, K. Fliatoura, *Appl. Catal., B* **1995**, 6, 35.
- Efs1997 A. M. Efstathiou, X. E. Verykios *Appl. Catal., A* **1997**, 151, 109.
- Eks1988 A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 797.
- Eks1988b A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5226.
- Eks1989 A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5230.
- Est2002 M. Estenfelder, H.-G. Lintz *J. Catal.* **2002**, 209, 177.
- Fai1994 J. D. Faires, R. L. Burden, *Numerische Methoden – Näherungsverfahren und ihre praktische Anwendung*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1994**.
- Fal1983 J. L. Falconer, J. A. Schwarz *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1983**, 25, 141.
- Feh2000 M. Fehlings, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- Fen2003 Y. Feng, H. Huang, L. Liu, Q.-X. Guo *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 685.
- Gar2000 A. Garayhi, F. Keil *J. Chem. Technik (Leipzig)* **2000**, 52, 80.

- Gie2006 L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A. H. Adams, J. Kunert, H. Fueß, H. Vogel *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 309.
- Gie2007 L. Giebeler, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2007** (eingereicht).
- Gle1988 J. T. Gleaves, J. R. Ebner, T. C. Kuechler *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1988**, 30, 49.
- Gra2001 R. Grasselli *Top. Catal.* **2001**, 15, 93.
- Gra2002 R. Grasselli *Top. Catal.* **2002**, 21, 79.
- Gra2003 R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., T. Weingand *Top. Catal.* **2003**, 23, 5.
- Grz1977 B. Grzybowska, J. Haber, J. Janas, *J. Catal.* **1977**, 49, 150.
- Haa2003 F. Haaß, A. H. Adams, T. Buhrmester, G. Schimanke, M. Martin, H. Fueß, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4317.
- Hab2000 J. Haber, W. Turek *J. Catal.* **2000**, 190, 320.
- Hap1972 J. Happel, M. A. Hnatow *Catal. Rev.* **1972**, 6, 221.
- Hap1973 J. Happel, M. A. Hnatow *The use of tracers to study heterogeneous catalysis*; Ann. N.Y. Acad. Sci., 213 **1973**.
- Hap1976 J. Happel, M. A. Hnatow, V. A. Strangio *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 115.
- Hap1978 J. Happel *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33, 1567.
- Hap1986 J. Happel, E. Walter, Y. Lecourtler *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, 75, 704.
- Hap1986b J. Happel *Isotopic assessment of heterogeneous catalysis*; Academic Press, Orlando, Florida, **1986**.
- Hap1990 J. Happel, E. Walter, Y. Lecourtier *J. Catal.* **1990**, 123, 12.
- Hir1968 K. Hirota, Y. Kera, S. Teratani *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3133.
- Hol1995 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- Hua1985 Y.-J. Huang, P.-I. Lee, J. A. Schwarz, J. C. Heydweiller *Chem. Eng. Commun.* **1985**, 39, 355.
- Jan1987 F. J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5921.
- Jan1988 F. J. J. G. Janssen, *Kema Scientific & Technical Reports* **1988**, 6, 1.
- Kam2003 P. Kampe, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **2003**.
- Kam2007 P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, doi:10.1039/b700098g.
- Kan2006 J. M. Kanervo, T. J. Keskitalo, R. I. Slioor, A. O. I. Krause *J. Catal.* **2006**, 238, 382.
- Keu1983 G. W. Keulks, Z. Yu, L. D. Krenzke *J. Catal.* **1983**, 84, 38.
- Keu1986 G. W. Keulks, M. Y. Lo *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4768.

- Keu1989 G. W. Keulks, M. Y. Lo, Y. Zang *Chin. Sci. Bull.* **1989**, 34, 435.
- Kli1963 K. Klier, J. Novakova, P. Jiru, *J. Catal.* **1963**, 2, 479.
- Kob1974 H. Kobayashi, M. Kobayashi *Cat. Rev. – Sci. Eng.* **1974**, 10, 139.
- Kra2000 K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 413.
- Kra2002 K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 177, 237.
- Kre1978 L. D. Krenzke, G. W. Keulks, A. V. Sklyarov, A. A. Firsova, M. Y. Kutirev, L. Y. Margolis, O. V. Krylov *J. Catal.* **1978**, 52, 418.
- Kre1980 L. D. Krenzke, G. W. Keulks *J. Catal.* **1980**, 31, 316.
- Kun2003 J. Kunert, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2003**.
- Lin1997 S. C. van der Linde, T. A. Nijhuis, F. H. M. Dekker, F. Kapteijn, J. A. Moulijn *Appl. Catal., A* **1997**, 151, 27.
- Lin2001 M. M. Lin *Appl. Catal., A* **2001**, 207, 16.
- Mar1954 P. Mars, D. W. van Krevelen *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41.
- Mat1980 I. Matsura, R. Schutt, K. Hirakawa *J. Catal.* **1980**, 63, 152.
- Mes1994 G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11269.
- Mes1996 G. Mestl, N. F. D. Verbruggen, E. Bosch, H. Knözinger *Langmuir* **1996**, 12, 2961.
- Mes2000 G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 463.
- Mes2002 G. Mestl *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 333.
- Mes2006 G. Mestl *Top. Catal.* **2006**, 38, 69.
- Mon1981 J. R. Monnier, G. W. Keulks *J. Catal.* **1981**, 68, 51.
- Mou1993 J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen, in *Catalysis* Elsevier Science Publishers **1993**, 401.
- Mou2000 O. Mougín, J.-L. Dubois, F. Mathieu, A. Rousset *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 353.
- Mue2004 U. Müller, Presseinformation, BASF **2004**.
- Nib1995 R. H. Nibbelke, J. Scheerova, M. H. J. M de Croon, G. B. Marin *J. Catal.* **1995**, 156, 106.
- Occ2005 M. Occhiuzzi, D. Cordischi, R. D. J. *Solid State Chem.* **2005**, 178, 1551.
- Ono2001 T. Ono, O. Nobuaki, H. Numata, Y. Miyaryo *Top. Catal.* **2001**, 15, 2–4, 229.
- Ota1997 M. Otarod, J. Happel, E. Walter *Appl. Catal., A* **1997**, 160, 3.

- Ota1997b M. Otarod, J. Happel, Y. Soong, E. Walter, L. Pronzato *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 97.
- Ott2004 J. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- Ovs2002 O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *185*, 291.
- Pan2002 J. Panpranot, J. G. Goodwin, Jr., A. Sayari *J. Catal.* **2002**, *211*, 530.
- Pan2003 J. Panpranot, J. G. Goodwin, Jr., A. Sayari *J. Catal.* **2003**, *213*, 78.
- Pop2005 G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, I. I. Zakharov, Yu. A. Chesalov *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 217.
- Qua2003 *Quadstar 32-bit Dokumentation*, INFICON AG, CD-ROM, **2003**.
- Res2000 T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, M. M. Guenter, O. Timpe *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6360.
- Res2002b T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Neisius, M. M. Guenter *Top Catal.* **2002**, *18*, 45.
- Res2003 T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, F. Girgsdies *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 301.
- Rot1997 M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen *Catal. Today* **1997**, *38*, 79.
- Sad2001 E. M. Sadoyskaya, A. P. Suknev, L. G. Pinaeva, V. B. Goncharov, B. S. Balzhinimaev, C. Chupin, C. Mirodatos *J. Catal.* **2001**, *201*, 159.
- Sch1990 J. A. Schwarz, J. L. Falconer *Catal. Today* **1990**, *7*, 1.
- Sch2001 R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe Y. Uchida *Top. Catal.* **2001**, *15*, 219.
- Sch2005 G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1289.
- Sha1995 S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 677.
- Sha1997 S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr. *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 3.
- Smi1993 M. R. Smith, U. S. Ozkan *J. Catal.* **1993**, *142*, 116.
- Sto1988 D. M. Stockwell, J. S. Chung, C. O. Bennett *J. Catal.* **1988**, *112*, 135.
- Sud2003 K. Sudsakorn, J. G. Goodwin, Jr., A. A. Adeyiga *J. Catal.* **2003**, *213*, 204.
- Sul2000 J. A. Sullivan, R. Burch, A. A. Shestov *Trans I Chem E* **2000**, *78*, 947.
- Sup2005 W. Y. Suprun, D. P. Sabde, H.-K. Schädlich, B. Kubias, H. Papp *Appl. Catal., A* **2005**, *289*, 66.
- Sze1997 P. Szedlacsek, L. Guczi (Eds.), *Appl. Catal., A* **1997**, *151* (special issue dedicated to SSITKA techniques).
- Tam1964 K. Tamaru *Adv. Catal.* **1964**, *15*, 65.

- Uch2002 Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsitser, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, 187, 247.
- Ued1981 W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa *J. Catal.* **1981**, 70, 409.
- Ued1982 W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **1982**, 78, 495.
- Ued1982b W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, I. Matsuura *Chem. Lett.* **1982**, 1365.
- Ued1984 W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa *J. Catal.* **1984**, 88, 214.
- Ued1986 W. Ueda, C.-L. Chen, K. Asakawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa *J. Catal.* **1986**, 101, 369.
- Ull1992 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 5<sup>th</sup> ed., **1992**, vol. A1, 165.
- Van1996 D. Vande Putte, S. Hoornaerts, F.C. Thyron, P. Ruiz, B. Delmon *Catal. Today* **1996**, 32, 255.
- Vci2006 VCI, *Chemische Industrie kurz gefasst*, Ausgabe **2006**.
- Vol1972 V. L. Volkov, G. S. Tynkacheva, A. A. Fotiev, E. V. Tkachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1972**, 17, 1469.
- Wal1995 E. Walter, L. Pronzato, Y. Soong, M. Otard, J. Happel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 483.
- Wer1997 H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild R. Schlögl, H. Hibst *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153.
- Wei1998 K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1998**.
- Wic1975 E. Wicke *Chem. Ing. Tech.* **1975**, 13, 547-551.
- Wim1986 O. J. Wimmers, P. Arnoldy, J. A. Moulijn *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1331.
- Win1950 E. R. S. Winter *J. Chem. Soc.* **1950**, 1170.
- Win1968 E. R. S. Winter *J. Chem. Soc.* **1968**, 12, 2899.
- Win1985 P. Winslow, A. T. Bell *J. Catal.* **1985**, 91, 142.
- Wul2001 M. Wulkow, A. Gerstlauer, U. Nieken, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 2575.
- Wul2005 M. Wulkow, *Presto Dokumentation*, CIT-GmbH, Rastede, **2005**.
- Wul2005b H. Horn, M. Wulkow *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 418.
- Yam1975 N. Yamazoe, L. Kihlberg *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1666.
- Zan1998 H.W. Zanthoff, M. Sananes-Schultz, S.A. Buchholz, U. Rodemerck, B. Kubias, M. Baerns *Appl. Catal., A* **1998**, 172, 49.
- Zha1986 X. Zhang, P. Biloen, *J. Catal.* **1986**, 98, 468.

Philip Kampe  
Jacobistraße 38  
64293 Darmstadt

Darmstadt, 28. Juni 2007

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig  
und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Philip Kampe





Philip Kampe  
Jacobistraße 38  
64293 Darmstadt

Darmstadt, 28. Juni 2007

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Philip Kampe



## **LEBENS LAUF**

### **Persönliche Daten**

---

Name: Philip Kampe  
Geburtsdatum: 05. Oktober 1976  
Geburtsort: Frankfurt am Main  
Familienstand: ledig  
Anschrift: Jacobistraße 38  
64293 Darmstadt

### **Schul Ausbildung**

---

1983 - 1987 Ludwig Uhland Schule – Neu-Isenburg, Hessen  
1987 - 1996 Adolf Reichwein Gymnasium – Heusenstamm, Hessen  
Abschluss: Abitur

### **Studium**

---

10/1997 - 09/2003 Studium der Chemie  
an der TU Darmstadt, Hauptfach: Technische Chemie  
09/2000 - 06/2001 Auslandsstudium  
an der University of Bath, England  
03/2003 - 09/2003 Diplomarbeit  
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt, Thema: „Temperaturprogrammierte  
Reaktion zur Partialoxidation von Acrolein an Mo/V-Mischoxiden“  
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)  
seit 11/2003 Promotion  
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt

Darmstadt, 28. Juni 2007

Dipl.-Ing. Philip Kampe